



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Spektrometria mas lekkich izotopów stabilnych w badaniach ekosystemu jeziornego

Author: Alicja Ustrzycka

Citation style: Ustrzycka Alicja. (2019). Spektrometria mas lekkich izotopów stabilnych w badaniach ekosystemu jeziornego. Gliwice : Politechnika Śląska ; Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Praca doktorska wykonana w Zakładzie Zastosowań
Radioizotopów
w Instytucie Fizyki – Centrum Naukowo - Dydaktycznym
Politechniki Śląskiej

mgr inż. Alicja Ustrzycka

Spektrometria mas lekkich izotopów stabilnych w badaniach ekosystemu jeziornego

Promotor: dr hab. inż. Natalia Piotrowska, prof. PŚ

Gliwice 2019

Spis treści

Cel i zakres pracy.....	3
1. Wprowadzenie	
1.1 Izotopy tlenu.....	5
1.2 Izotopy wodoru.....	7
1.3 Nadmiar deuteru (<i>deuterium excess</i>).....	12
1.4 Izotopy węgla	12
1.5 Ilościowy opis składu izotopowego substancji	15
1.6 Osady jeziorne jako izotopowe archiwum zmian klimatu	19
1.7 Procesy kształtujące skład izotopowy węgla i tlenu we frakcji węglanowej osadu jeziornego	20
1.8 Znormalizowany wskaźnik ewapotranspiracji SPEI.....	23
2. Charakterystyka stanowiska badań	
2.1 Jezioro Żabińskie.....	24
2.2 Warunki klimatyczne	26
2.3 Dane meteorologiczne	27
2.4 Mechanizm strącania węglanów w jeziorze Żabińskim.....	29
2.5 Pobór materiału do badań izotopowych	30
3. Izotopowa spektrometria masowa	
3.1 Pomiar $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$ metodą izotopowej spektrometrii mas	32
3.2 Przygotowanie próbek wody do pomiaru $\delta^2\text{H}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$	39
3.3 Przygotowanie próbek osadu do pomiaru $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$	40
3.4 Zasada działania automatycznego podajnika próbek IsoPrime Multiflow	41
4. Wyznaczanie składu izotopowego próbek z jeziora Żabińskiego	
4.1 Przygotowanie materiału referencyjnego	42
4.2 Wyznaczanie składu izotopowego próbek	45
4.3 Niepewności	47
5. Wyniki pomiarów oraz ich interpretacja	
5.1 Monitoring składu izotopowego wodoru, tlenu i węgla w wybranych składnikach ekosystemu jeziora Żabińskiego	49
5.2 Zmiany temperatury, opadu i składu izotopowego węglanów w latach 1894-2008 (okres kalibracyjny).....	60
5.3 Funkcja transferu na podstawie wyników liniowej korelacji Pearsona	65

5.4	Korelacja $\delta^{18}\text{O}$ w osadzie zdeponowanym w jeziorze Żabińskim w latach 1899-2008 z indeksem NAO	69
5.5	Korelacja $\delta^{18}\text{O}$ w osadzie zdeponowanym w jeziorze Żabińskim w latach 1901-2010 z parametrem SPEI	70
5.6	Zmiany składu izotopowego węglanów w latach 1010-2010	72
5.7	Próby ilościowej rekonstrukcji zmian temperatury w latach 1010-2010	76
6.	Podsumowanie.....	79
7.	Bibliografia.....	83

Cel i zakres pracy

Wiedza na temat mechanizmów kształtujących klimat Ziemi na przestrzeni lat (współcześnie, dziesiątki, setki, tysiące a nawet miliony lat temu) jest elementem niezbędnym do tworzenia wiarygodnych prognoz zmian klimatu.

Archiwa klimatyczne takie jak pokrywy lodowe, roczne przyrosty drzew, różnego rodzaju osady kontynentalne - w tym osady jeziorne - tworzą się w określonych warunkach środowiskowych i dzięki temu zawierają informacje o zmianach klimatu w przeszłości. Jednym z często stosowanych wskaźników klimatycznych jest skład izotopowy materii tworzącej osad. Powiązanie zmienności składu izotopowego danego archiwum z konkretnym czynnikiem klimatycznym (temperaturą, opadem, wilgotnością, cyrkulacją powietrza) pozwala na zrekonstruowanie zmian klimatu nie tylko jakościowo, ale również ilościowo.

Poniższa praca dotyczy badań składu stabilnych izotopów tlenu, węgla oraz wodoru w środowisku jeziora Żabińskiego. Obiekt badań jest unikalny, ponieważ jego osad tworzy roczne przyrosty (warwy) o niezwykle dużej miąższości, co pozwoliło na wykonanie badań multidyscyplinarnych. Celem pracy jest określenie czynników różnicujących skład izotopowy poszczególnych składników współczesnego ekosystemu jeziornego, a następnie próba rekonstrukcji jakościowej i ilościowej zmian klimatu dla ostatniego tysiąclecia.

Badania poruszone w poniższej pracy przeprowadzone zostały na potrzeby międzynarodowego wielodyscyplinarnego projektu zatytułowanego *Klimat północnej Polski w ostatnich 1000 lat: Powiązanie przyszłości z przeszłością (Climpol)*. Projekt ten realizowany był w latach 2011-2015 pod koordynacją dr hab. Wojciecha Tylmanna, prof. UG z Uniwersytetu Gdańskiego i finansowany z Polsko-Szwajcarskiego Programu Badawczego (nr PSPB-086/2010). Oprócz badań izotopowych projekt Climpol obejmował:

- datowanie osadów metodą warwochronologii oraz metodami radioizotopowymi,
- analizy zmian środowiska, w tym badania zmian składu gatunkowego pyłków roślinnych, złotowiciowców i ochotkowatych,
- analizy geochemiczne i litologiczne.

Badania izotopowe przeprowadzone dla jeziora Żabińskiego obejmowały następujące elementy:

1. środowisko współczesne, dla którego w latach 2012-2014 wykonałam:
 - pomiary składu izotopowego tlenu w:
 - ❖ opadzie atmosferycznym,
 - ❖ dopływach i odpływie jeziora,
 - ❖ kolumnie wody,
 - ❖ węglanie zdeponowanym w pułapkach sedymentacyjnych;
 - pomiary składu izotopowego wodoru w:
 - ❖ opadzie atmosferycznym,
 - ❖ wodzie powierzchniowej;
 - pomiary składu izotopowego węgla w:
 - ❖ węglanie zdeponowanym w pułapkach sedymentacyjnych,
2. archiwum zmian środowiskowych: dla osadu deponowanego w latach 1010-2008 wykonałam pomiary składu izotopowego tlenu oraz węgla w węglanie.

Pomiary wykonane zostały metodą izotopowej spektrometrii mas w Zakładzie Zastosowań Radioizotopów w Instytucie Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktycznym na Politechnice Śląskiej. Zakres prac obejmował uruchomienie, kalibrację i przetestowanie nowej aparatury do pomiarów izotopowych w wodzie i węglanach, przygotowanie próbek do badań, opracowanie statystyczne wyników pomiarów oraz ich niepewności. Na podstawie uzyskanych wyników określiłam wpływ czynników klimatycznych oraz poszczególnych komponentów zlewni na skład izotopowy wody jeziornej, a w konsekwencji osadu. Wyzaczyłam miesiące, w których strącany jest kalcyt w jeziorze oraz podjęłam próbę ilościowej rekonstrukcji zmian temperatury dla ostatniego tysiąclecia.

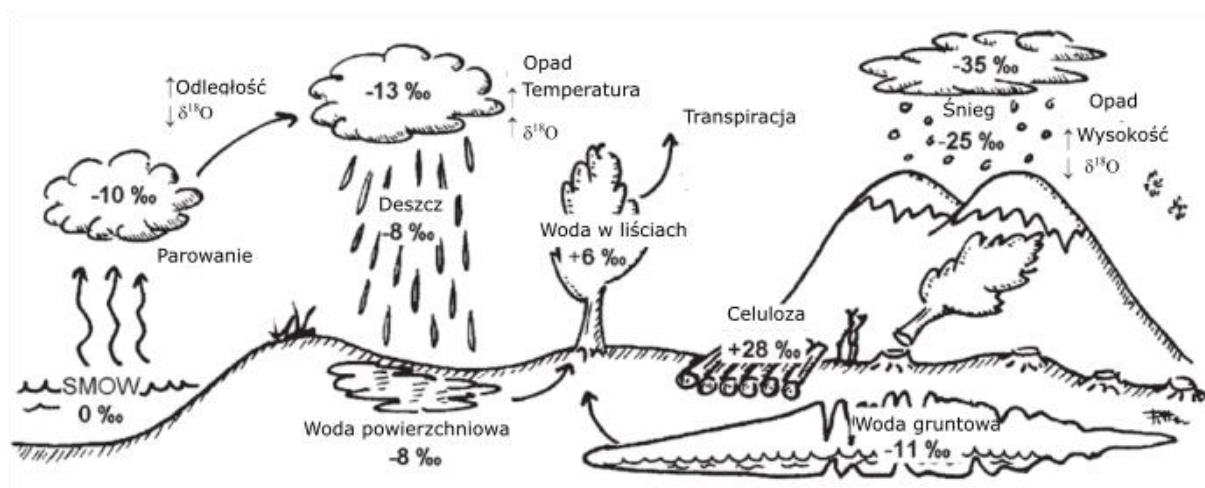
1. Wprowadzenie

1.1 Izotopy tlenu

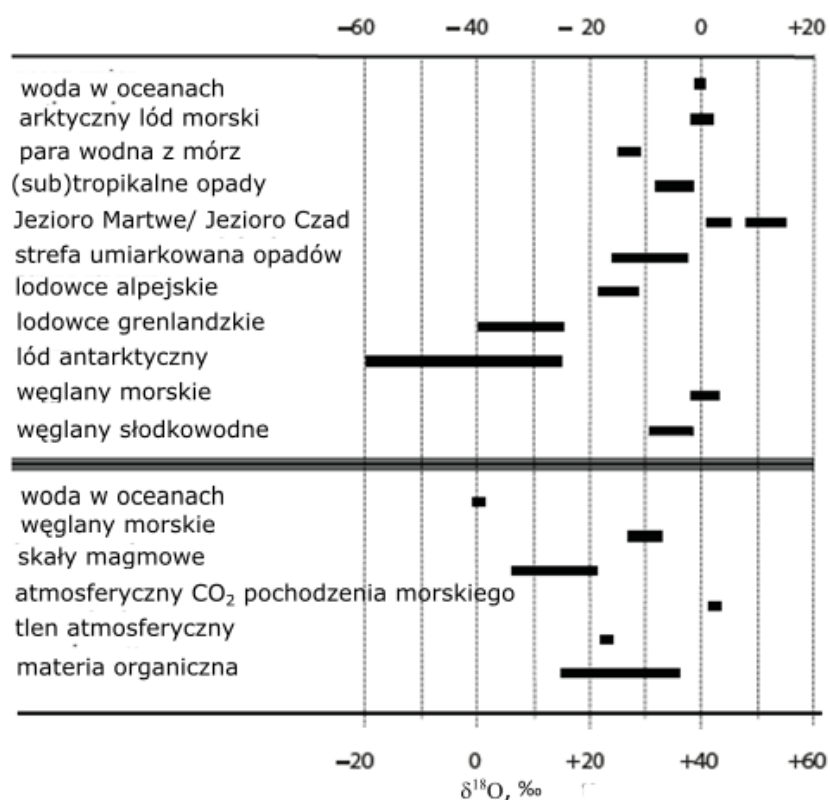
Tlen jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków w przyrodzie. Stanowi 20,95 % objętości atmosfery ziemskiej. W naturze występuje w postaci trzech izotopów stabilnych (Fritz i Fontes 1985):

- ^{16}O – 99,76 %,
- ^{17}O – 0,035 %,
- ^{18}O – 0,2 %.

Skład izotopowy wyrażamy jest za pomocą względnej koncentracji izotopów, tzw. delty izotopowej ($\delta^{18}\text{O}$), której wartość wyrażana jest w promilach (patrz równanie 1.6). Na Ziemi obieg tlenu odbywa się w cyklu zamkniętym (Rys. 1.1). Tlen w postaci gazowej pobierany jest przez organizmy żywe, a w wyniku procesu oddychania do atmosfery wydzielany jest dwutlenek węgla, który zużywany jest przez rośliny zielone w procesie fotosyntezy. Jednym z produktów fotosyntezy jest tlen, który uwalniany jest do atmosfery. Wolny tlen wykorzystywany jest również w procesie utleniania materii organicznej i nieorganicznej. W zbiornikach wodnych, tlen jest budulcem cząsteczek H_2O oraz występuje w postaci węglanów. Tlen jest również budulcem litosfery. Tlen uczestniczy w procesach gnilnych, a produkty gnicia ulegają częściowemu utlenieniu. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ w wybranych naturalnych składnikach Ziemi przedstawia Rys. 1.2.



Rys. 1.1. Model obiegu tlenu w przyrodzie (wg Ferrio i in. 2005). Liczby oznaczają typowe wartości $\delta^{18}\text{O}$ dla strefy umiarkowanej. SMOW – standaryzowana średnia woda oceaniczna (ang. *Standard Mean Ocean Water*).



Rys. 1.2. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ w wybranych, naturalnych komponentach Ziemi (wg Mook 2000).

Skład izotopowy tlenu w wodzie (powierzchniowej, gruntowej i opadowej) jest modyfikowany przez frakcjonowanie izotopowe, nazywane frakcjonowaniem Rayleigha (Dansgaard 1964,

Johnsen i in. 1989). Zjawisko frakcjonowania izotopowego zostanie szerzej opisane w rozdziałach 1.2 i 1.5. W wyniku tego procesu woda opadowa jest zubożana w ciężkie izotopy tlenu względem wody oceanicznej, która jest źródłem wilgotności powietrza (Araguas-Araguas i in. 1995). Kolejnym, niezwykle istotnym procesem dyskryminującym lekkie izotopy z wody jeziornej jest parowanie (Gat 1996, Xiao 2016).

Opad atmosferyczny kontrolowany jest gradientem temperatury między obszarem źródłowym a miejscem opadu, natomiast proces parowania wymuszany jest różnicą temperatur między wodą na powierzchni jeziora a powietrzem atmosferycznym (Róžański i in. 1993, Araguas-Araguas i in. 1995).

1.2 Izotopy wodoru

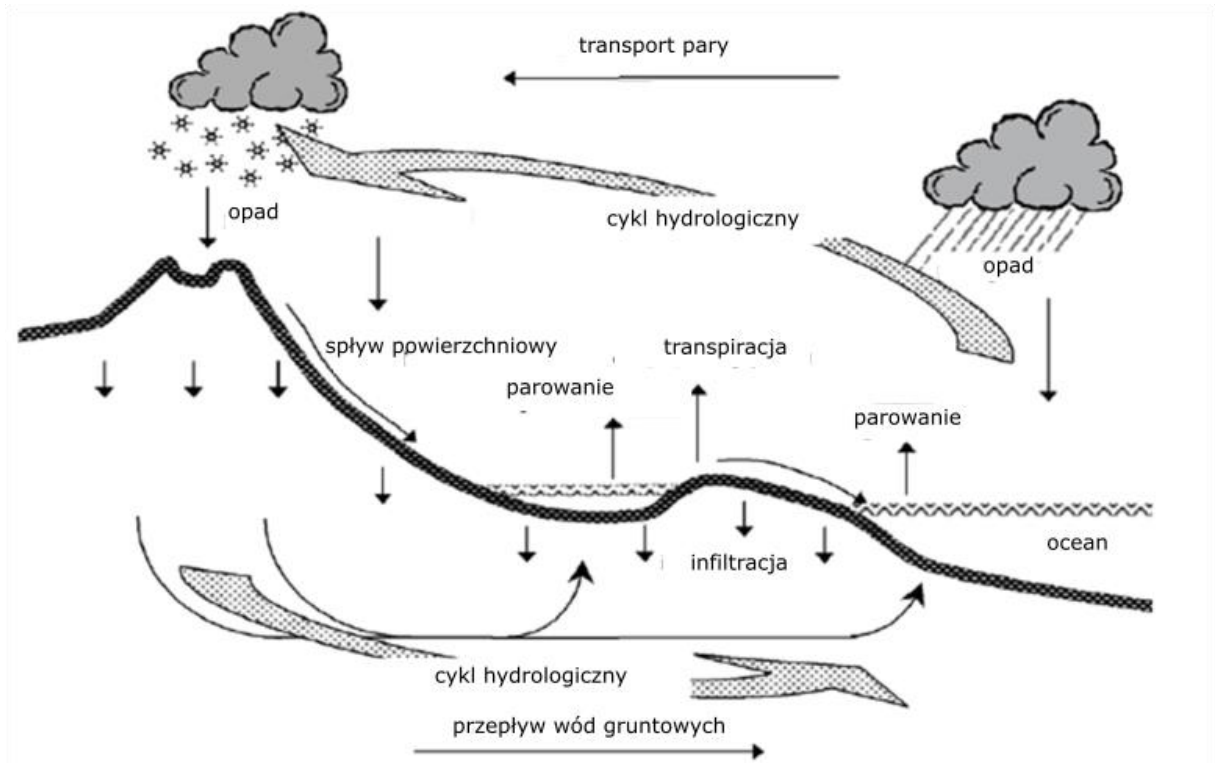
W przyrodzie rozróżniamy trzy izotopy wodoru, stabilny wodór ^1H (H) i deuter ^2H (D) oraz radioaktywny tryt ^3H (T). Na Ziemi przeciętna zawartość tych izotopów wynosi:

- H – 99,9858 % (stabilny),
- D – 0,0150 % (stabilny),
- T – 10^{-17} % (radioaktywny).

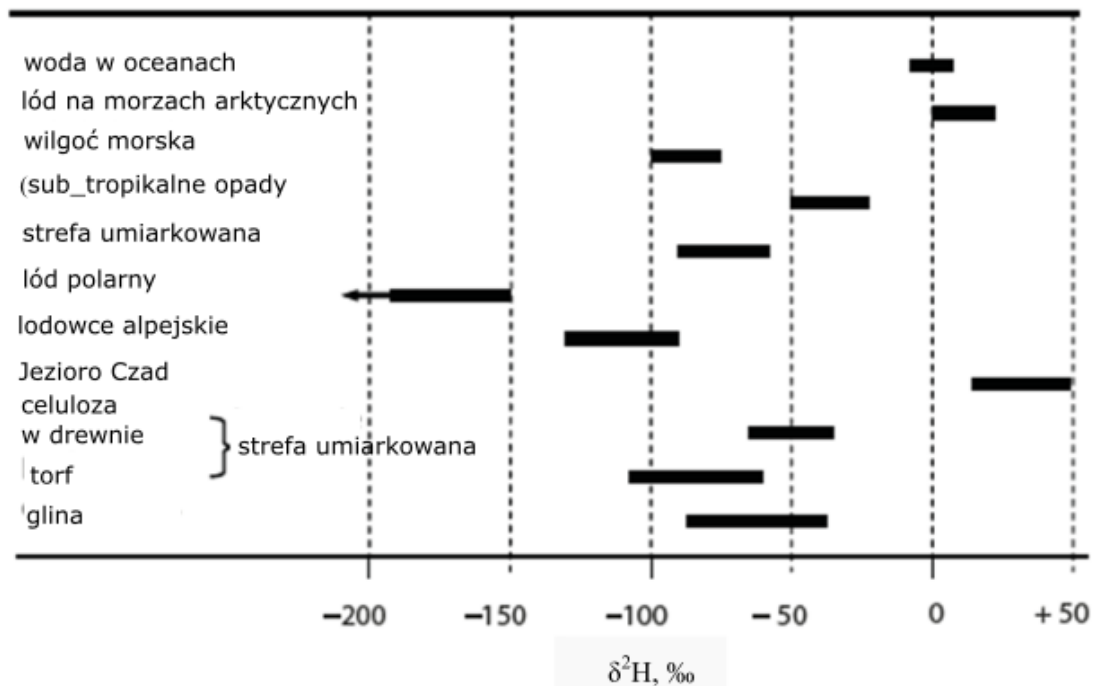
Skład izotopowy wodoru wyrażany jest w postaci delty izotopowej ($\delta^2\text{H}$, patrz równanie 1.4).

Cykl hydrologiczny tlenu i wodoru

Tlen oraz wodór krążą w cyklu hydrologicznym (Rys. 1.3). Cykl hydrologiczny to naturalny obieg wody w przyrodzie. W atmosferze obejmuje on procesy parowania, kondensacji, opadu oraz transportu wilgoci związanego z ruchami powietrza. W litosferze zachodzą procesy spływu podziemnego, powierzchniowego oraz wsiąkania, a w biosferze parowanie wody z nadziemnych części roślin (transpiracja).



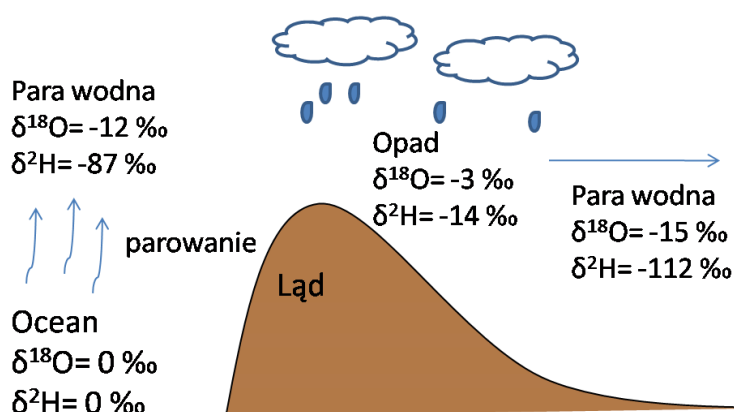
Rys. 1.3. Model cyklu hydrologicznego Ziemi (Mook 2000).



Rys. 1.4. Zmienność składu izotopowego wodoru w wybranych naturalnych komponentach Ziemi (wg Mook 2000).

Frakcjonowanie izotopowe tlenu i wodoru

Woda w oceanie ($\delta^{18}\text{O} = 0 \text{ ‰}$, $\delta^2\text{H} = 0 \text{ ‰}$) paruje nasycając powietrze parą wodną o wartościach $\delta^{18}\text{O} = -12 \text{ ‰}$ oraz $\delta^2\text{H} = -87 \text{ ‰}$ (Rys.1.5). Wodór oraz tlen transportowane są w głąb lądu w wyniku ruchu mas powietrza w postaci HDO i H₂O (Sinha i in. 2000). W wyniku opadu preferencyjne usuwane są ciężkie molekuły HD¹⁶O i H₂¹⁸O (Araguas-Araguas 1996). Para wodna transportowana jest w głąb lądu, skrapla się i opada na jego powierzchnię. Typowy skład izotopowy tego opadu charakteryzuje się wartościami $\delta^{18}\text{O} = -3 \text{ ‰}$ i $\delta^2\text{H} = -14 \text{ ‰}$. Pozostała po opadzie para wodna jest wzbogacona w lekki izotop tlenu i wodoru. (Gat 1996).

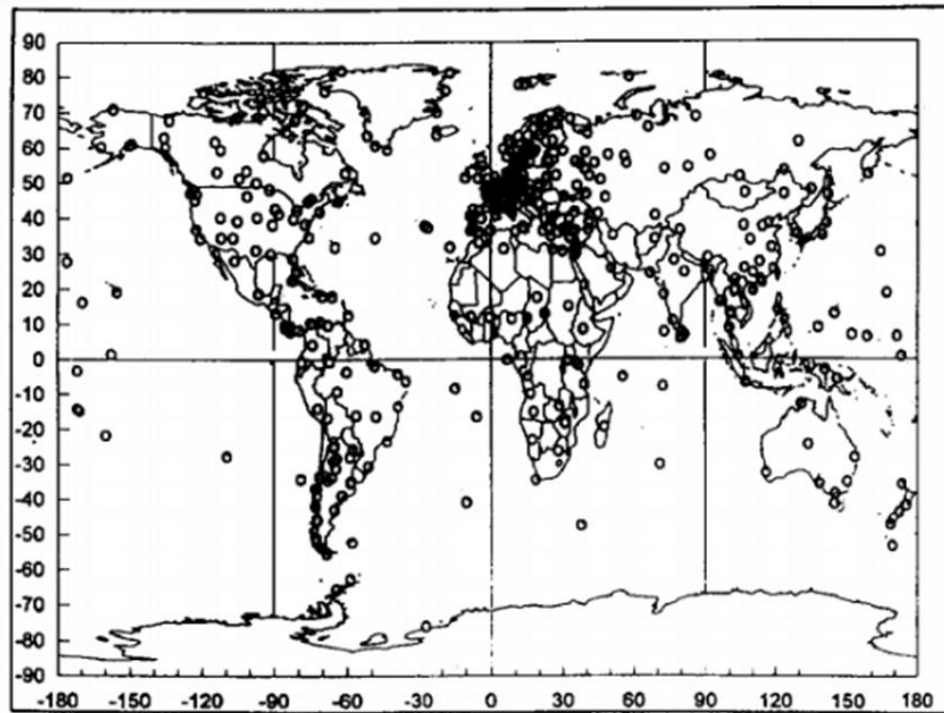


Rys. 1.5. Frakcjonowanie izotopowe tlenu i wodoru. Wartości liczbowe oznaczają typowe wartości $\delta^{18}\text{O}$ oraz $\delta^2\text{H}$ dla umiarkowanej strefy klimatycznej.

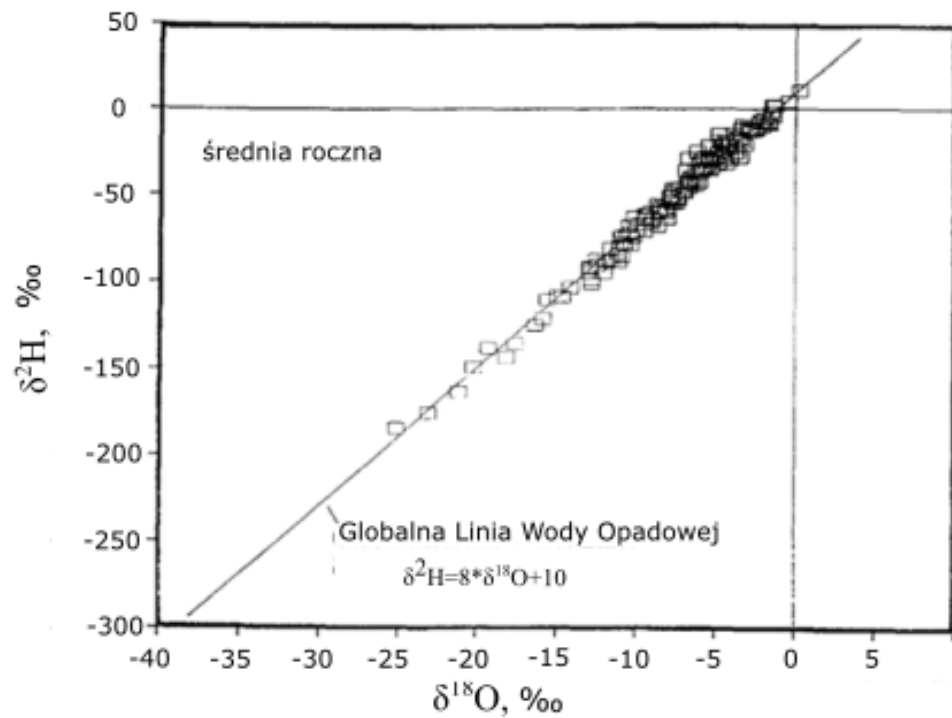
W 1960 roku Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej przy współpracy ze Światową Organizacją Meteorologiczną zainicjowały globalny monitoring składu izotopowego tlenu i wodoru w opadzie atmosferycznym zbieranym z miesięczną rozdzielczością w 480 stacjach poboru opadu (Rys. 1.6).

Niezwykłe interesująca okazała się obserwacja liniowej globalnej zależności między zmianą składu izotopowego tlenu i wodoru w opadzie atmosferycznym opisana po raz pierwszy przez Dansgarda (1964).

Liniową zależność pomiędzy $\delta^2\text{H}$ a $\delta^{18}\text{O}$ opisuje równanie $\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10$ (Rys. 1.7) Zależność ta została nazwana Globalną Linią Wody Opadowej (ang. *Global Meteoric Water Line*, GMWL).



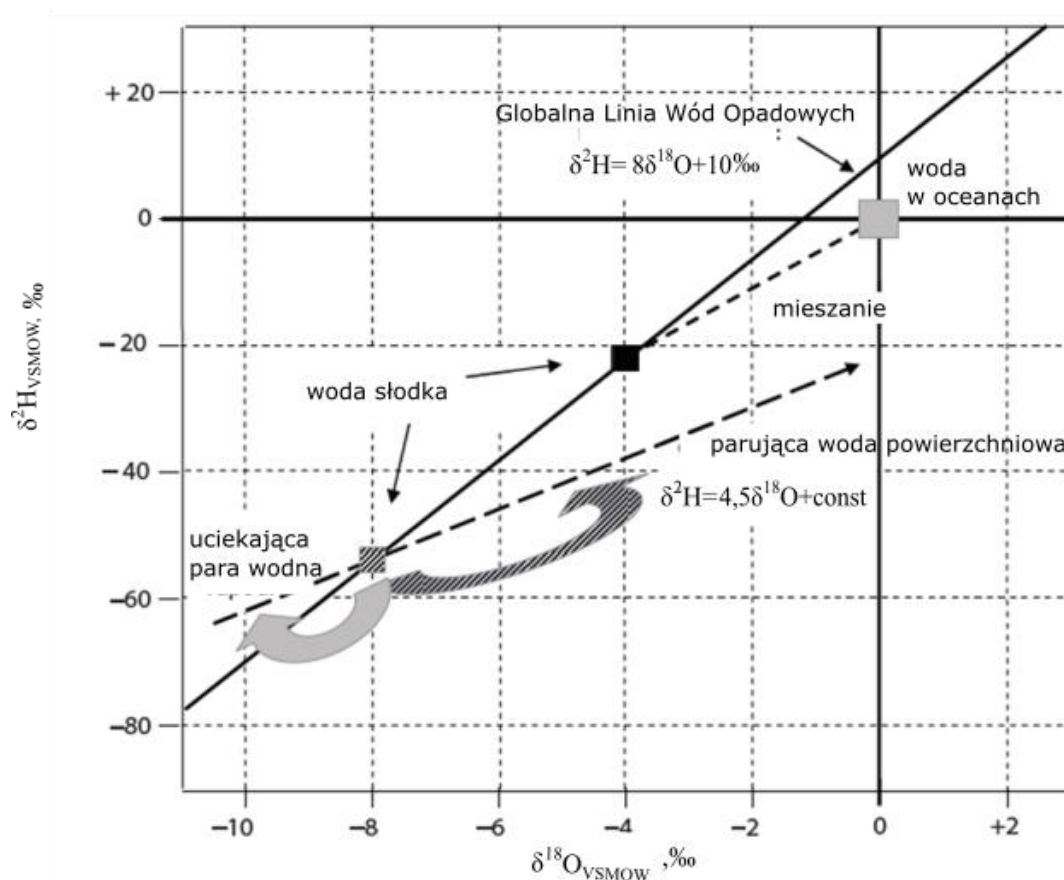
Rys. 1.6. Lokalizacja 480 stacji poboru opadu atmosferycznego do monitoringu składu izotopowego tlenu i wodoru (Araguas Araguas 1996). Na osiach liczbowych zaznaczono długość oraz szerokość geograficzną.



Rys. 1.7. Globalna liniowa zależność pomiędzy $\delta^2\text{H}$ a $\delta^{18}\text{O}$ w wodzie opadowej. Każdy punkt wykresu odpowiada średniej rocznej wartości dla danej stacji poboru (patrz Rys. 1.6).

Wyniki pomiarów składu izotopowego wodoru i tlenu w opadzie atmosferycznym zebranym w danej lokalizacji pozwalają na wyznaczenie Lokalnej Linii Wody Opadowej (ang. *Local Meteoric Water Line*, LMWL). Porównanie LMWL z GMWL pozwala na sprawdzenie czy skład izotopowy opadu w danym regionie zawiera sygnał globalny (Rys. 1.8).

GMWL oraz LMWL pozwalają na wykorzystanie stabilnych izotopów wodoru i tlenu do monitoringu procesów modyfikujących skład izotopowy wody w systemie hydrologicznym jeziora, w szczególności procesu parowania. W praktyce obserwuje się odchylenie zależności pomiędzy $\delta^2\text{H}$ a $\delta^{18}\text{O}$ od LMWL, a linia ta nazywana jest Lokalną Linią Parowania (Rys. 1.8; ang. *Local Evaporation Line*, LEL; Gibson i in. 1993, Gibson i in. 2016).



Rys. 1.8. Globalna zależność pomiędzy $\delta^2\text{H}$ a $\delta^{18}\text{O}$ w wodzie opadowej (GMWL) oraz lokalna w parującej wodzie powierzchniowej (LEL = *Local Evaporation Line*)(wg Mook 2000).

1.3 Nadmiar deuteru (*deuterium excess*)

Odchylenie składu izotopowego wody opadowej od GMWL można wyrazić również poprzez pojęcie nadmiaru deuteru, które definiuje się jako:

$$d_x = \delta^2H_x - 8\delta^{18}O_x \quad 1.1$$

gdzie indeks x – numer badanej próbki wody.

Nadmiar deuteru jest efektem procesów frakcjonowania kinetycznego (patrz rozdział 1.5).

Głównymi czynnikami wpływającymi na nadmiar deuteru jest wilgotność względna powietrza, temperatura powierzchni wody zbiorników wodnych (oceanów i mórz) oraz szybkość wiatru (Mook 2000). Procesy wewnątrz chmur związane jedynie z formowaniem się opadu nie wpływają na tworzenie się nadmiaru deuteru. Z tego powodu nadmiar deuteru wykazuje sezonowość zmian związaną z sezonowością zmian czynników klimatycznych.

Deuterium excess jest wskaźnikiem do identyfikacji regionalnego źródła pary wodnej, np. opad zimowy pochodzący z Morza Śródziemnego charakteryzuje się wyraźnie wyższym, w porównaniu z pozostałymi sezonami, nadmiarem deuteru, odzwierciedlając warunki jakie panują w Morzu Śródziemnym w okresie formowania się pary wodnej (Froehlich i in. 2002).

Zwiększenie nadmiaru deuteru może również być efektem odparowywania wody z basenów kontynentalnych do pary wodnej wędrującej w głąb lądu. Jednym z przykładów takiego wzbogacenia pary wodnej w deuter pochodzący z basenów wodnych znajdujących się w głębi lądu jest odparowywanie wody z Wielkich Jezior w Ameryce Północnej. Na podstawie pomiarów nadmiaru deuteru Gat i in. (1994) stwierdzili, że udział wody odparowanej w okresie letnim z powierzchni Wielkich Jezior wynosi 4,6 – 15,7 %.

1.4 Izotopy węgla

Węgiel w przyrodzie występuje w postaci trzech izotopów:

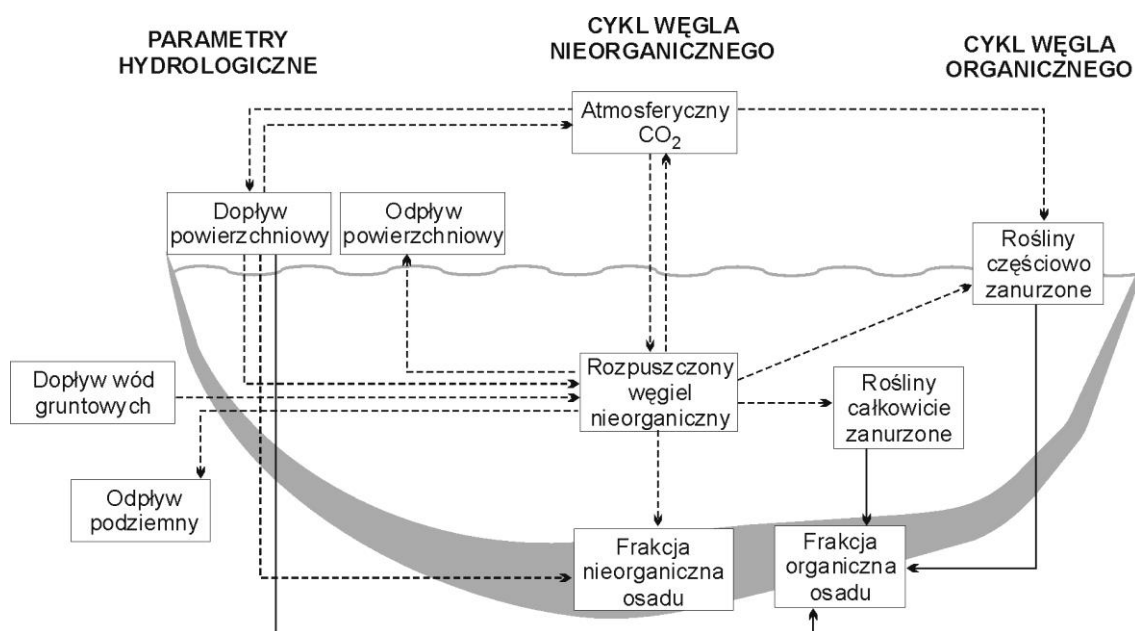
- ^{12}C – 98,93 % (stabilny),
- ^{13}C – 1,07 % (stabilny),
- ^{14}C - $^{14}C/^{12}C \approx 10^{-10}$ % (radioaktywny, nazywany radiowęglem).



Obieg węgla w jeziorze

Osady jeziorne mogą zawierać węgiel w postaci organicznej i nieorganicznej. Pochodzenie tych substancji może być alochtoniczne, jeżeli zostały dostarczone spoza jeziora np. przez rzeki lub wiatr i w praktycznie nie zmienionej formie osiadają na dnie jeziora. Pochodzeniem autochtonicznym przyjęło się określać substancje zawierające węgiel, które zostały wyprodukowane lub przetworzone w jeziorze (Turner i in.1983).

Na obieg węgla w środowisku jeziornym największy wpływ wywierają warunki hydrologiczne i geologiczne zlewni oraz warunki klimatyczne i troficzne. Obieg węgla w typowym jeziorze przedstawia Rys. 1.10.



Rys. 1.10. Obieg węgla w środowisku jeziornym (wg. Turner i in. 1983). Linia ciągłą oznaczony jest transport węgla w formie organicznej, przerywaną transport węgla w formie nieorganicznej.

Węgiel dostarczany do jeziora przez rzeki może występować w formie organicznej (DOC, ang. *Dissolved Organic Carbon*) oraz nieorganicznej (DIC, ang. *Dissolved Inorganic Carbon*) jak również cząstek organicznych (POC, ang. *Particulate Organic Carbon*). Koncentracja węgla organicznego w rzekach może być znacząca, jednakże jest on szybko usuwany z wody jeziornej w wyniku procesów biogenicznych i mineralizacji, dlatego nie uczestniczy w procesie formowania osadu. POC, który może być dostarczany również przez wiatr, często ma dość duży wkład w akumulację węgla, szczególnie w rejonach tropikalnych i subtropikalnych. Ulega on

również rozkładowi i mineralizacji, jednak jego część może zostać zdeponowana w osadzie jako węgiel alochtoniczny. Większość DIC jest akumulowana we frakcji węglanowej osadów w efekcie biogenicznego i chemicznego strącania węglanów poprzez reakcje z pierwiastkami dostarczonymi przez rzeki, głównie wapniem i magnezem. W jeziorach bezodpływowych około połowa DIC dostarczanego przez rzeki zostaje pogrzebana w osadach. Stosunkowo mniejsza część DIC zdeponowana jest w jeziorach przepływowych.

Węgiel organiczny i nieorganiczny, który nie zostaje zdeponowany w osadach może zostać usunięty ze środowiska jeziornego poprzez odgazowanie CO₂ z powrotem do atmosfery oraz, w formie rozpuszczonej, wraz z odpływami powierzchniowymi i podziemnymi.

1.5 Ilościowy opis składu izotopowego substancji

Ilościowo skład izotopowy substancji podawany jest w postaci tzw. stosunku izotopowego R zdefiniowanego jako (Mook 2000):

$$R = \frac{[*X]}{[X]} \quad 1.2$$

W liczniku znajduje się liczba atomów lub cząsteczek zawierających rzadziej występujący izotop pierwiastka X, natomiast w mianowniku liczba atomów lub cząsteczek zawierających izotop bardziej rozpowszechniony.

Skład izotopowy pierwiastka podaje się w postaci względnego odchylenia stosunku izotopowego badanej próbki od wzorca. Wielkość ta nazywana jest deltą izotopową i wyrażana jest w promilach (Mook 2000):

$$\delta = \left(\frac{R_{próbka}}{R_{wzorzec}} - 1 \right) * 1000 \text{ ‰} \quad 1.3$$

Dla izotopów poszczególnych pierwiastków stosuje się:

$$\delta \text{ } ^2\text{H} = \left(\frac{\left[\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} \right]_{próbka}}{\left[\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} \right]_{standard}} - 1 \right) * 1000 \text{ ‰} \quad 1.4$$

$$\delta^{13}C = \left(\frac{\left[\frac{^{13}C}{^{12}C} \right]_{próbka}}{\left[\frac{^{13}C}{^{12}C} \right]_{standard}} - 1 \right) * 1000\text{‰} \quad 1.5$$

$$\delta^{18}O = \left(\frac{\left[\frac{^{18}O}{^{16}O} \right]_{próbka}}{\left[\frac{^{18}O}{^{16}O} \right]_{standard}} - 1 \right) * 1000\text{‰} \quad 1.6$$

Wartość dodatnia delty izotopowej oznacza wzbogacenie próbki w rzadki (najczęściej ciężki) izotop, natomiast ujemna – zubożenie względem wzorca.

Zmiana koncentracji izotopu ciężkiego w wyniku procesów fizykochemicznych nazywana jest wyróżnieniem izotopowym lub zamiennie frakcjonowaniem izotopowym (Hałas 1997). Ilościowo zjawisko to opisywane jest przez tzw. współczynnik frakcjonowania izotopowego α , który w procesie $A \rightarrow B$ jest zdefiniowany następująco:

$$\alpha = \frac{R_B}{R_A}, \quad 1.7$$

gdzie R_A i R_B oznaczają stosunki koncentracji izotopów danego pierwiastka odpowiednio w fazie A i B.

Przyczyną frakcjonowania izotopowego jest różnica mas jąder izotopów, która przekłada się na mniejszą mobilność oraz większą energię wiązania cząsteczek, które zawierają cięższy izotop danego pierwiastka.

Energia kinetyczna molekuly jest określona przez jej temperaturę, zgodnie z zależnością:

$$kT \sim \frac{1}{2}mv^2. \quad 1.8$$

Z zależności tej wynika, że molekuly o większej masie mają mniejszą prędkość dyfuzji. Prawdopodobieństwo zderzeń cięższych, mniej mobilnych molekuł jest mniejsze niż lżejszych. Jest to jedna z przyczyn dla których lekkie molekuly wchodzą łatwiej w reakcje fizyczne i chemiczne.

Układ cząsteczek o rozmiarach atomowych, wykonujących drgania oscylacyjne wywołane siłą, która proporcjonalna jest do wychylenia cząsteczek z położenia równowagi, nazywamy kwantowym oscylatorem harmonicznym. Taki układ kwantowy drgający harmonicznie przyjmuje tylko dyskretne wartości energii, zgodnie z równaniem:

$$E_n = h\nu(n + \frac{1}{2}), \quad 1.9$$

gdzie: h – stała Plancka, ν - częstotliwość drgań atomów wokół położenia równowagi, n – numer stanu energetycznego.

Częstość oscylacji molekuly wokół położenia równowagi zależy od masy zredukowanej (μ) tworzących ją atomów:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad 1.10$$

gdzie k – stała siłowa wzajemnego oddziaływania atomów.

Przy założeniu, że molekułę tworzą dwa atomy A i B o masach odpowiednio m_A i m_B , jej masa zredukowana dana jest wyrażeniem:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}. \quad 1.11$$

Z powyższej zależności wynika, że molekula zawierająca cięższy izotop będzie miała większą masę zredukowaną, a w konsekwencji mniejszą częstotliwość oscylacji.

Zjawisko frakcjonowania izotopowego frakcjonowanie może mieć dwojaki charakter: równowagowe oraz kinetyczne.

Frakcjonowanie równowagowe zachodzi w warunkach równowagi termodynamicznej. Do zróżnicowania izotopowego może dochodzić między różnymi fazami tej samej substancji lub między substratem i produktem danej reakcji np. wymiany różnych izotopowo atomów określonego pierwiastka między cząsteczkami, w których ten pierwiastek występuje.

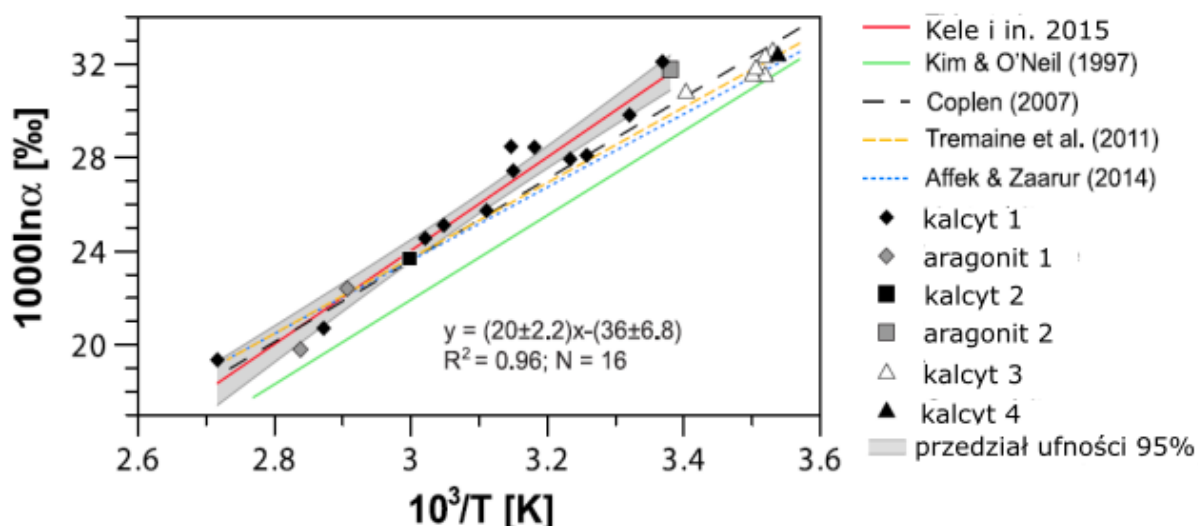
Współczynnik frakcjonowania równowagowego jest zależny od temperatury:

$$\alpha = A e^{\beta T}, \quad 1.12$$

gdzie A i β – stałe wyznaczone doświadczalnie, niezależne od temperatury.

Szczególnie znacząca jest ta zależność dla strącania CaCO_3 w wodzie. Zarówno doświadczenia laboratoryjne jak i zestawienie wyników z różnych stacji geologicznych skutkowało powstaniem szeregu równań temperaturowych (Friedman i O'Neil 1977, Kim i O'Neil 1997, Coplen 2007, Kele i in. 2015).

Zależności współczynnika frakcjonowania od temperatury przedstawia się jako $1000\ln\alpha = 1000(T^{-1})$ (Rys1.11).



Rys. 1.11. Przykładowe temperaturowe zależności współczynnika frakcjonowania równowagowego. Próbkę pobierane ze zbiorników wód termalnych : kalcyt 1 i aragonit 1 – u wylotu rury doprowadzającej wodę, kalcyt 2 i aragonit 2 – w osadzie zbiornika, kalcyt 3 – osad martwic wapiennych, kalcyt 4 – z osadów jaskiniowych. Do obliczeń prostej regresji wykorzystano 16 punktów dla trawertynów (oprócz kalcytu z martwic wapiennych i jaskiń). Szary obszar pokazuje przedział ufności 95%. Rysunek zaczerpnięty z pracy Kele i in. 2015.

Frakcjonowanie kinetyczne związane jest z procesami w których często nie jest zachowana równowaga termodynamiczna, np.:

- wytrącanie się kalcytu,
- rozkład materii organicznej,
- absorpcja i dyfuzja gazów.

Procesowi fotosyntezy również towarzyszy kinetyczne frakcjonowanie izotopów, rośliny preferencyjnie pochłaniają lekki izotop węgla ^{12}C związany w CO_2 . Innym przykładem może być odparowywanie wody morskiej w bardzo suche powietrze, które nie skutkuje opadem atmosferycznym. W procesie tym chmury wzbogacają się w lekki izotop tlenu ^{16}O podczas gdy woda morska w ciężki izotop ^{18}O . Izotopy wodoru są bardziej podatne na frakcjonowanie kinetyczne niż równowagowe, z powodu większej względnej różnicy w masach izotopów.

1.6 Osady jeziorne jako izotopowe archiwum zmian klimatu

Osady jeziorne stanowią cenne archiwum zmian klimatu, ponieważ ich własności fizyczne i chemiczne odzwierciedlają warunki ich powstawania (Apolinarska i Hammarlund 2009, Gałka i Apolinarska 2014, Leng i Marshall 2004, Mackay i in. 2011, Prokopenko i Bonvento 2009). Szczególnie użyteczne są jeziora z rocznie laminowanymi (warwowymi) osadami, ponieważ sygnał klimatyczny może zostać odczytany z roczną rozdzielczością.

Lamina to precyzyjnie wydzielony osad składający się z jednej warstwy materiału zdeponowanego w określonym czasie, najczęściej sezonie lub półroczu. Zespół lamin powstałych w ciągu jednego roku kalendarzowego nazywany jest warwą (Tylmann 2011).

Rozróżniamy trzy rodzaje laminacji (Tylmann 2011):

- klastyczną - czynnikiem sprawczym jest sezonowe zróżnicowanie dopływu materii allochtonicznej ze zlewni, a osad składa się głównie z materii mineralnej o zróżnicowanym uziarnieniu,
- biogeniczną - warunkowana jest sezonową zmiennością produktywności biologicznej i procesów chemicznych jej towarzyszących,
- ewaporacyjną- powstaje w wyniku chemicznych procesów wytrącania minerałów z wody, związanych ze wzrostem zasolenia i pH na skutek parowania z powierzchni wody.

Osad formowany jest z obumarłych szczątków roślin i organizmów żyjących w jeziorze oraz z węglanu wapnia strącanego w kolumnie wody. W jeziorach naszej strefy klimatycznej warwy biogeniczne najczęściej składają się z jasnej węglanowej warstwy osadu zdeponowanego w okresie letnim oraz ciemnej, powstałej w okresie zimowym.

Zliczanie warw stanowi jedną z metod datowania osadów jeziornych. Zdarza się, że w ciągu roku węglan strącany jest w jeziorze więcej niż jeden raz, przez co utrudnione jest precyzyjne przyporządkowanie konkretnej warwie wieku kalendarzowego. Ponadto, czasem tylko niektóre fragmenty osadu wykazują laminację i poprzedzielane są warstwami nielaminowanymi. Z tego powodu zliczanie warw tworzy często tzw. „pływającą” chronologię, która musi zostać powiązana z bezwzględną (kalendarzową) skalą czasu innymi metodami np. izotopowymi i radiometrycznymi (Hajdas i in. 2000, Lang i Zolitschka 2001, Lamoureux 2001, Kinder i in. 2013).

1.7 Procesy kształtujące skład izotopowy węgla i tlenu we frakcji węglanowej osadu jeziornego

W osadach jeziornych rozróżnić można nieorganiczną frakcję węglanową składającą się z:

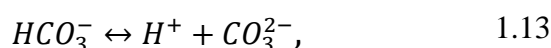
- węglanów autogenicznych, które wytrącają się w warstwie przypowierzchniowej jeziora (epilimnionie) na skutek zaburzenia równowagi węglanowej w wyniku pobierania przez fitoplankton CO_2 do procesu fotosyntezy,
- węglanów biogenicznych powstałych ze skorupki, muszli i pancerzy.

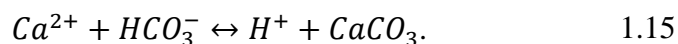
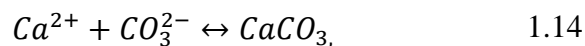
W rekonstrukcjach paleoklimatologicznych najczęściej wykorzystywanym węglanem jest węglan wapnia CaCO_3 występujący jako kalcyt. Źródłem węgla do budowy kalcytu jest rozpuszczony w wodzie węgiel nieorganiczny DIC (ang. *Dissolved Inorganic Carbon*). DIC dostarczany jest do jeziora przez dopływ wód podziemnych zawierających rozpuszczone węglany, rozpuszczanie atmosferycznego dwutlenku węgla, respirację korzeniową roślin rosnących w strefie przybrzeżnej jeziora oraz rozkładu materii organicznej w jeziorze. Usuwany jest natomiast w procesie wytrącania się węglanu wapnia, uwalniany do atmosfery oraz wbudowywany w biomasę w procesie fotosyntezy oraz chemosyntezy.

Procesy kształtujące skład izotopowy DIC opisane zostały w szeregu prac (Turner i in. 1983, Quay i in. 1986, Meyers i Teranes 2001). W wyniku procesu fotosyntezy z systemu jeziornego usuwany jest przez rośliny preferencyjnie lekki izotop węgla (^{12}C). Natomiast w wyniku respiracji korzeniowej oraz rozkładu materii organicznej ^{12}C zwracany jest do jeziora. Kolejnym źródłem DIC są wody podziemne, w których skład izotopowy DIC uwarunkowany jest przez warunki glebowe i szatę roślinną tworzącą zlewnię jeziora.

Istotny wpływ na skład izotopowy DIC może wywierać metanogeneza, zachodząca przy deficycie tlenu w osadzie lub w pobliżu dna jeziora, ponieważ silnie dyskryminuje ciężki izotop węgla ^{13}C . Szacunkowo proces ten stanowi od 20 do 56% całkowitej mineralizacji węgla w systemach słodkowodnych (Bastviken 2009). Metan jest trudno rozpuszczalny w wodzie, wydostaje się więc do atmosfery odgazowując przez kolumnę wody lub zostaje pobrany przez korzenie roślin i przetransportowany do liści (Bastviken i in. 2008).

Zaburzenie równowagi jonowej w wodzie jeziornej skutkuje strącaniem węglanu wapnia wg reakcji:





W celu sprawdzenia warunków chemicznych sprzyjających strącaniu się węglanu wapnia w jeziorze wylicza się tzw. wskaźnik saturacji SI (ang. *Saturation Index*). Jest on miarą nasycenia roztworu minerałami będącymi w kontakcie z wodą. Współczynnik saturacji oblicza się wg. formuły:

$$SI = pH - pH_s, \quad 1.16$$

gdzie pH – współczynnik pH wody, pH_s – pH saturacji (obliczane na podstawie temperatury wody, przewodności wody, koncentracji jonów Ca^{2+} oraz HCO_3^- (Metcalf i Eddy 2013). Współczynnik pH_s wyznaczany jest jako:

$$pH_s = -\log \left(\frac{K_a * \gamma_{Ca^{2+}} * Ca^{2+} * \gamma_{HCO_3^-}}{\gamma_{H^+} * K_{sp}} \right), \quad 1.17$$

gdzie:

$$pH_s = -\log \left(\frac{K_a * \gamma_{Ca^{2+}} * Ca^{2+} * \gamma_{HCO_3^-}}{\gamma_{H^+} * K_{sp}} \right), \quad 1.18$$

$$K_a = \frac{\gamma_{H^+} * H^+ * \gamma_{CO_3^{2-}}}{\gamma_{HCO_3^-} * HCO_3^-}, \quad 1.19$$

$$K_{sp} = \gamma_{Ca^{2+}} * Ca^{2+} * \gamma_{CO_3^{2-}} * CO_3^{2-}, \quad 1.20$$

γ_{H^+} – współczynnik aktywności jonów wodoru,

$\gamma_{CO_3^{2-}}$ – współczynnik aktywności jonów CO_3^{2-} ,

$\gamma_{HCO_3^-}$ – współczynnik aktywności jonów HCO_3^- ,

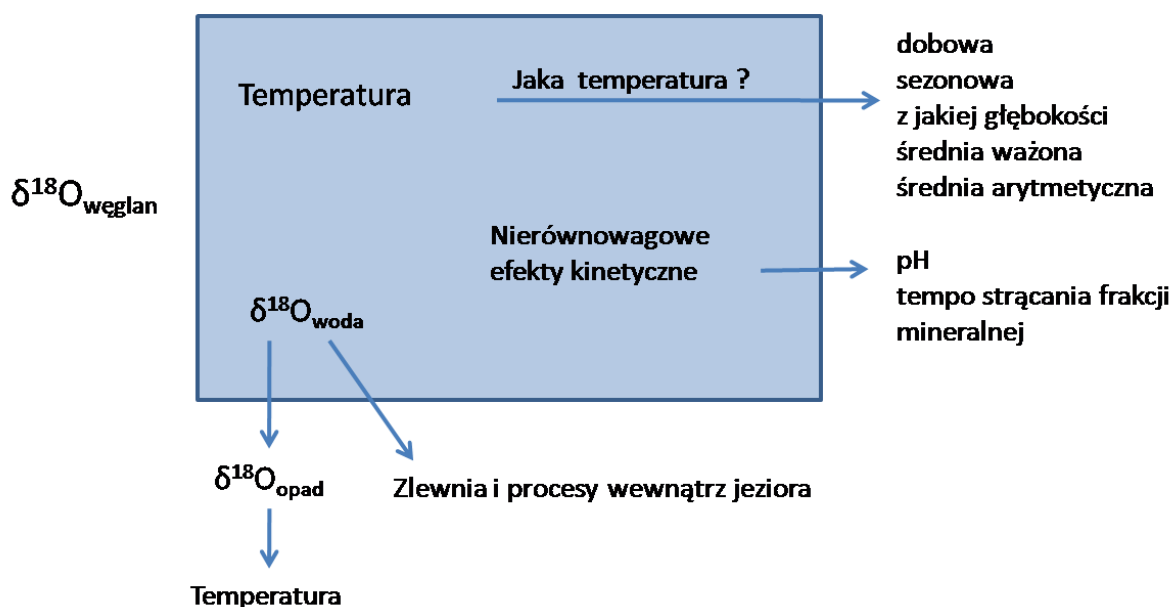
H^+ – koncentracja jonów H^+ ,

CO_3^{2-} – koncentracja jonów CO_3^{2-} ,

HCO_3^- – koncentracja jonów HCO_3^- .

W warunkach równowagi termodynamicznej $SI = 0$. Jest to tzw. punkt nasycenia. Przy niedosyceniu wody danym minerałem $SI < 0$, a przy przesyconiu $SI > 0$. Strącanie węglanu wapnia następuje w warunkach przesyconia wody węglanem wapnia.

Skład izotopowy tlenu w węglanach uwarunkowany jest składem izotopowym tlenu w wodzie, w której węglan jest strącany. Natomiast skład izotopowy tlenu w wodzie jeziornej zależy od składu izotopowego wody zasilającej jezioro, w tym opadu atmosferycznego. Finalny skład izotopowy tlenu we frakcji węglanowej deponowanej w osadzie jest złożoną funkcją wszystkich wyżej wymienionych procesów (Rys. 1.12). Nasilenie ich wpływu jest zależne od położenia geograficznego jeziora, lokalnych warunków klimatycznych i hydrologicznych. Z tego powodu, z punktu widzenia przyszłych rekonstrukcji, niezwykle istotne jest poznanie czynników kształtujących skład izotopowy osadu dla konkretnego jeziora.



Rys.1.12. Czynniki determinujące skład izotopowy tlenu we frakcji węglanowej osadu jeziornego wg Leng i Marshall 2004.

1.8 Znormalizowany wskaźnik ewapotranspiracji SPEI

Standaryzowany wskaźnik parowania i opadu SPEI (ang. *Standardized Precipitation Evaporation Index*) opiera się na danych dotyczących opadu i temperatury dla danego miejsca na Ziemi (Vincente-Serrano i in. 2010). Jest on wskaźnikiem suszy, który jest szczególnie przydatny w badaniach wpływu globalnego ocieplenia na nasilenie suszy. Łączy on wpływ opadów atmosferycznych i parowania na bilans wodny. Zakres wartości przyjmowanych przez wskaźnik SPEI podzielono na dziewięć kategorii z czego cztery reprezentują warunki wilgotniejsze od normy a cztery bardziej suche (Tab. 1.1). SPEI można obliczać dla różnych okresów czasu. Wartości te dostarczają informacji o możliwości pojawienia się suszy meteorologicznej (okres 1 miesiąca), glebowej (3 miesiące) i hydrologicznej (6 i więcej miesięcy).

Zakres wartości SPEI	Warunki wilgotności
$SPEI > 2,5$	ekstremalnie wilgotno
$2,5 \geq SPEI > 2,0$	bardzo wilgotno
$2,0 \geq SPEI > 1,5$	wilgotno
$1,5 \geq SPEI > 1,0$	lekko wilgotno
$1,5 \geq SPEI \geq -1,0$	normalnie
$-1,0 > SPEI \geq -1,5$	lekko sucho
$-1,5 > SPEI \geq -2,0$	sucho
$-2,0 > SPEI \geq -2,5$	bardzo sucho
$-2,5 > SPEI$	ekstremalnie sucho

Tab. 1.1. Klasyfikacja warunków wilgotnościowych w zależności od wartości wskaźnika SPEI wg Wibig 2012.

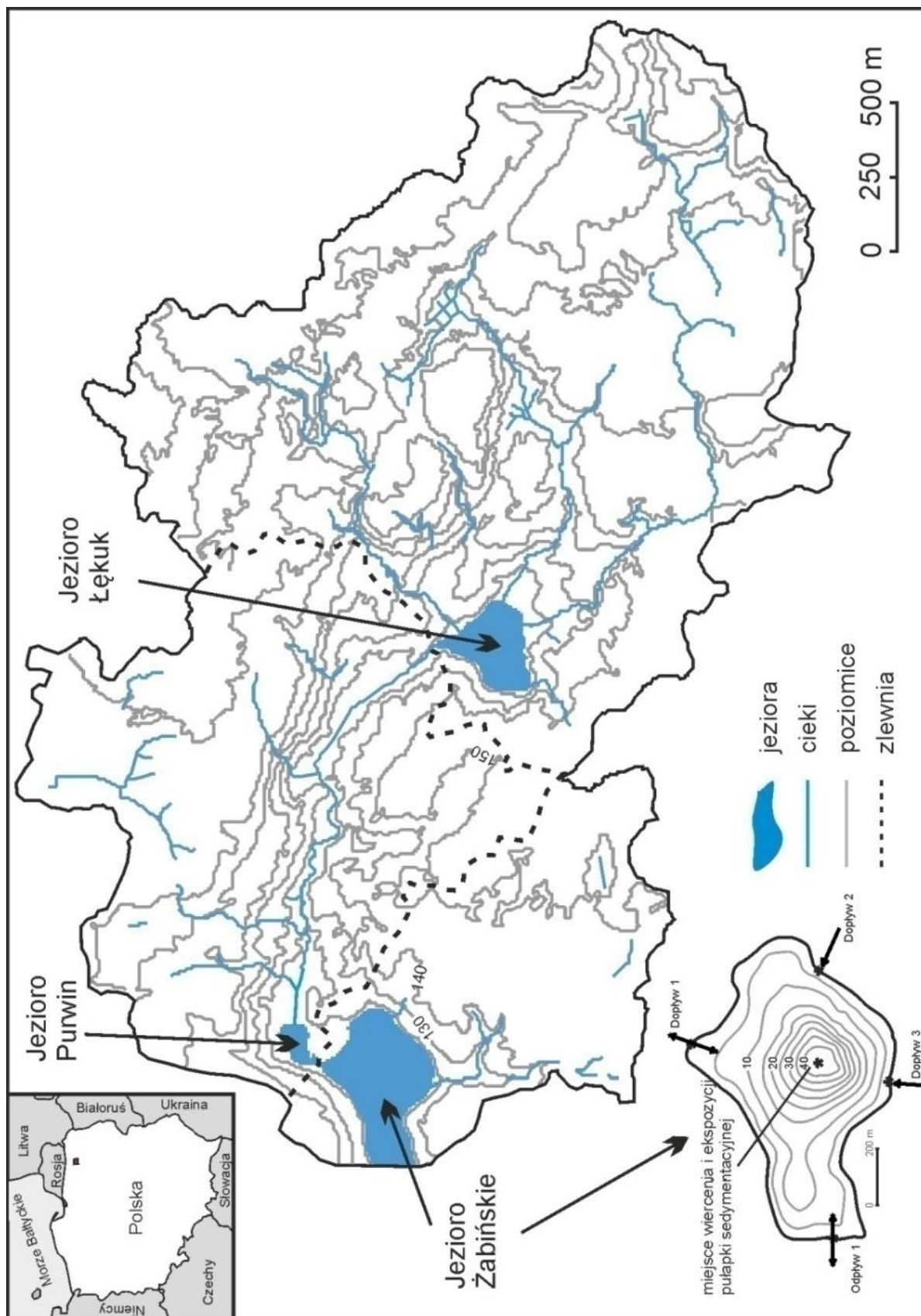
Obliczenia SPEI dla jeziora Żabińskiego zostały wykonane na podstawie danych IMGW przez partnera szwajcarskiego w projekcie Climpol.

2. Charakterystyka stanowiska badań

2.1 Jezioro Żabińskie

Jezioro Żabińskie (nazywane również jeziorem Żabinki) położone jest w północno-wschodniej Polsce w Krainie Wielkich Jezior Mazurskich (54°07'54.5"N; 21°59'01.1"E) na wysokości 120 m n.p.m. Jezioro zajmuje powierzchnię 41,6 ha. Linia brzegowa ma długość 2770 m i prawie w całości porośnięta jest pasem trzcin. Wschodnia część jeziora jest stosunkowo płytka (ok. 10 m), a jego głębokość wzrasta w kierunku jego centralnej części i maksymalnie wynosi 44,4 m. Zlewnia rozciąga się na powierzchni 24 km² i w jej skład wchodzi trzy jeziora: jezioro Łękuk (13,2 km²), jezioro Purwin (8,5 km²) i jezioro Żabińskie (2,3 km²). Zlewnia utworzona została z osadów naniesionych podczas zlodowacenia północnopolskiego (16-15 tys. lat temu).

Woda do jeziora Żabińskiego dostarczana jest z trzech dopływów (Rys. 2.1). Głównym dopływem jest jezioro Purwin znajdujące się w północnej części zlewni. Pozostałe dopływy wpływają do jeziora Żabińskiego od strony południowej, jednakże odgrywają one zdecydowanie mniejszą rolę w transporcie wody. Dopływ wody z niewielkiego ciekłu oznaczonego jako Dopływ 2 ogranicza się do czasu, w którym pada deszcz. Woda z jeziora Żabińskiego odpływa do położonego w południowo-wschodniej części zlewni jeziora Gołdopiwo o powierzchni 862 ha. Przy szczególnych warunkach meteorologicznych, na skutek silnego wiatru, woda z jeziora Gołdopiwo może wpływać z powrotem do jeziora Żabińskiego.



Rys.2.1. Mapa ilustrująca położenie geograficzne oraz układ hydrologiczny jeziora Żabińskiego.

2.2 Warunki klimatyczne

Jezioro Żabińskie położone jest w środkowoeuropejskiej strefie klimatu umiarkowanego. Klimat ten kształtowany jest przez cyrkulację mas powietrza znad północnej części oceanu Atlantyckiego oraz kontynentu Euroazji (Luterbacher i in. 2004, 2010). Średnia roczna temperatura powietrza wynosi 21 °C (Lorenc 2005). Średnia miesięczna temperatura powietrza zmienia się od -3 °C (w styczniu) do 18 °C (w lipcu). Lato jest krótkie i gorące, natomiast zima długa i mroźna (z dzienną temperaturą powietrza poniżej -10 °C a nawet -20 °C). Średnia roczna suma opadów przekracza 600 mm. Maksymalne opady atmosferyczne występują latem (czerwiec i lipiec) natomiast minimalne późną zimą i wczesną wiosną (luty i marzec). W ciągu roku odnotowuje się średnio 175 dni opadowych, z czego średnio w ciągu 70 dni pada śnieg. Pokrywa lodowa na jeziorze zalega zazwyczaj między grudniem a kwietniem.

Z europejskich zapisów klimatycznych wiemy, że głównym źródłem zmienności klimatu w Europie jest oscylacja mas powietrza z nad północnej części Oceanu Atlantyckiego (ang. NAO – *North Atlantic Oscillation*). Istotną rolę odgrywają dwa quasi-stacjonarne układy baryczne – Wyżu Azorskiego (38°N) i Niżu Islandzkiego (60-65°N) (Rodwell i in. 1999).

Rozróżnia się dwie fazy NAO – dodatnią i ujemną. Dodatnia faza NAO występuje, gdy przy wzroście ciśnienia w Wyżu Azorskim obserwujemy spadek ciśnienia w Niżu Islandzkim. W efekcie prowadzi to do wzrostu różnicy ciśnienia między tymi centrami i może skutkować występowaniem silnych zimowych sztormów na północnym Atlantyku. Przemieszczają się one bardziej na północ i zimy w Europie są wtedy ciepłe i wilgotne. Ujemna faza NAO charakteryzuje się występowaniem słabego podzwrotnikowego Wyżu Azorskiego i płytkiego Niżu Islandzkiego. W konsekwencji zmniejszony gradient ciśnienia prowadzi do osłabienia równoleżnikowego przepływu mas powietrza co przejawia się śnieżnymi zimami w Europie.

Ilościowo NAO opisuje się poprzez podanie indeksu oscylacji. Indeks NAO odniesiony do miesiąca oblicza się na podstawie wieloletniego monitoringu ciśnienia powietrza w dwóch wybranych stacjach meteorologicznych leżących w pobliżu centrów Wyżu Azorskiego i Niżu Islandzkiego. Do obliczeń wykorzystuje się wzór:

$$\text{Indeks}_m = 10 \frac{r_m - r_{Tm}}{SD_{rm}} \quad 2.1$$

gdzie, r_m – różnica z wartości średniego ciśnienia (w danym miesiącu) w poszczególnych punktach pomiarowych (1) i (2):

$$r_m = p_{sr}(1) - p_{sr}(2), \quad 2.2$$

r_{Tm} – wartość średnia długookresowa z różnic r_m wyznaczonych w tym samym miesiącu w poprzednich latach,

SD_{rm} – odchylenie standardowe (SD) w zbiorze różnic r_m zgromadzonych w tym samym miesiącu w poprzednich latach.

2.3 Dane meteorologiczne

Dane meteorologiczne wykorzystane w niniejszej pracy zawierają średnie miesięczne temperatury powietrza atmosferycznego i wody jeziornej oraz średnią miesięczną wysokość opadu atmosferycznego. Bazując na sieci stacji synoptycznych, klimatologicznych oraz stanowiskach pomiaru opadu atmosferycznego zlokalizowanych w regionie (Tab. 2.1, Rys. 2.2) zostały wyznaczone wartości temperatury powietrza oraz wysokość opadu dla jeziora Żabińskiego. Dane pochodzą z bazy danych Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej Państwowego Instytutu Badawczego. Obliczenia dla celów projektu Climpol wykonał J. Filipiak (UG), a ich wyniki zostały wykorzystane m. in. w pracach Ustrzyckiej i in. (2017), Laroque-Tobler i in. (2015), Hernandez-Almeida i in. (2015 a i b, 2017).

Ze względu na zróżnicowane położenie poszczególnych stacji względem jeziora Żabińskiego, średnie miesięczne temperatury powietrza oraz miesięczne wysokości opadu atmosferycznego została interpolowane wg formuły (Aleksanderson 1986, Aleksanderson i Moberg 1997):

$$T_s = \frac{\sum_{i=1}^n T_i e^{-0.001L_i}}{\sum_{i=1}^n e^{-0.001L_i}}, \quad 2.3$$

$$P_s = \frac{\sum_{i=1}^n P_i e^{-0.005L_i}}{\sum_{i=1}^n e^{-0.005L_i}} \quad 2.4$$

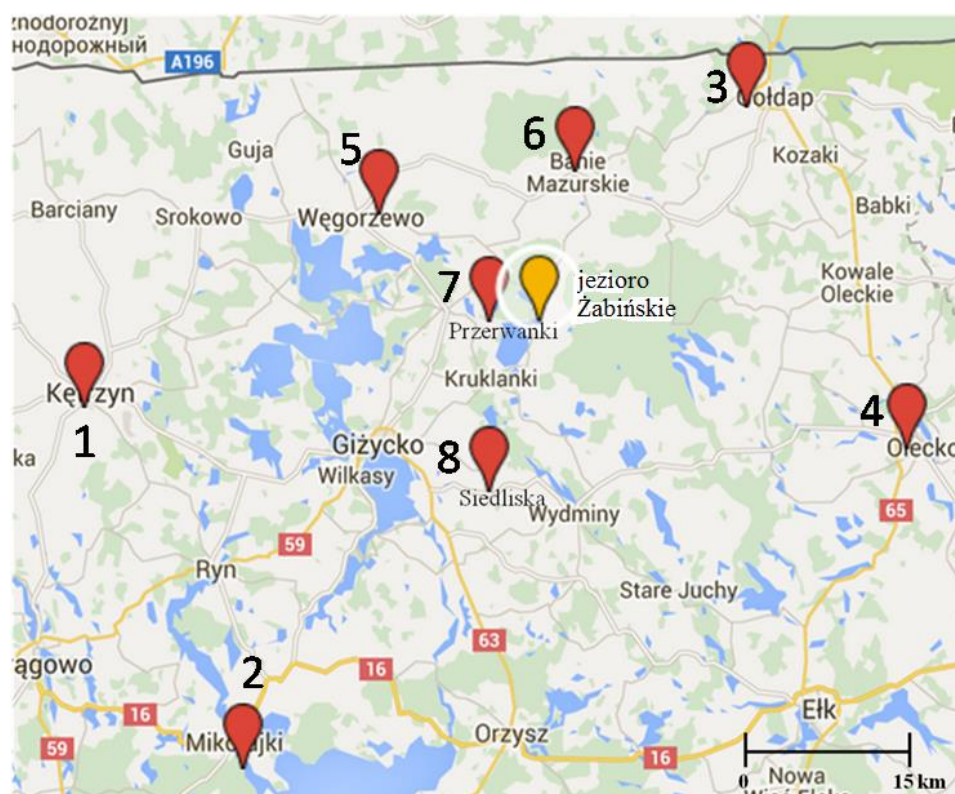
gdzie: T_s, P_s - interpolowana kolejno średnia miesięczna temperatura powietrza i miesięczna wysokość opadu dla jeziora Żabińskiego, L_i - odległość (w km) pomiędzy jeziorem Żabińskim a daną stacją meteorologiczną, T_i, P_i – wartość temperatury powietrza oraz miesięcznej sumy opadów zmierzone w danej stacji meteorologicznej.

Uwzględniona została również poprawka na wysokość nad poziomem morza (0,6°C/100m).

Nr	Stacja (oznaczenie)	Użyte dane meteorologiczne	Położenie geograficzne	Odległość od jeziora Żabińskiego (km)
1	Kętrzyn (S)	temperatura powietrza	54°04'N 21°22'E 108 m n.p.m.	39
2	Mikołajki (S)	temperatura powietrza	53°47'N 21°35'E 127 m n.p.m.	47
3	Gołdap (C)	temperatura powietrza	54°18'N 22°16'E 155 m n.p.m.	28
4	Olecko (C)	temperatura powietrza	54°02'N 22°29'E 182 m n.p.m.	35
5	Węgorzewo (P)	opad	54°13'N 21°46'E 135 m n.p.m.	18
6	Banie Mazurskie (P)	opad	54°15'N 22°02'E 115 m n.p.m.	13
7	Przerwanki (P)	opad	54°08'N 21°55'E 125 m n.p.m.	4
8	Siedliska (P)	opad	54°00'N 21°55'E 140 m n.p.m.	5,5

Tab. 2.1. Lista stacji synoptycznych, klimatologicznych oraz punktów pomiaru opadu atmosferycznego.

Objaśnienia: S – stacja synoptyczna, C – stacja klimatologiczna, P – punkt pomiaru opadu.



Rys. 2.2. Lokalizacja stacji synoptycznych, klimatologicznych oraz punktów pomiaru opadu atmosferycznego wymienionych w Tabeli 2.1.

2.4 Mechanizm strącania węglanów w jeziorze Żabińskim

Mechanizm strącania węglanów w jeziorze Żabińskim został zbadany dzięki osadowi zdeponowanemu w pułapkach sedymentacyjnych (Bonk i in., 2015) oraz analizom cienkich szlifów z rdzenia osadów pobranego z jeziora Żabińskiego (Bonk i in., 2016).

Pomiędzy wczesną wiosną a późną jesienią (maj – październik) wyższa temperatura wody zmniejsza rozpuszczalność CO₂, który uwalniany jest do atmosfery. Proces też wzmocniony jest przez zwiększoną w tym okresie produktywność biologiczną jeziora, przejawiającą się zakwitem alg. Zmniejszona koncentracja CO₂ powoduje wzrost pH wody, co w konsekwencji prowadzi do wytrącania kalcytu w warstwie przypowierzchniowej jeziora (epilimnionie). Hernandez – Almeida i inni (2015b) udowodnili, że mieszanie się wody w kolumnie wody jeziora Żabińskiego wpływa na strącanie kalcytu w okresie wzmożonej produktywności biologicznej. Ciepły, sezonowy wiatr zmienia temperaturę wody w epilimnionie, co prowadzi do zmniejszenia pierwotnej produktywności biologicznej. Obniżenie stabilności epilimnionu w tym okresie prowadzi do redukcji usuwania jonów Ca²⁺ z wody powierzchniowej (Hernandez – Almeida i in., 2015b).

Najbardziej intensywne strącanie kalcytu występuje wiosną i wczesnym latem, jednakże również zimą osad węglanowy deponował się w pułapkach sedymentacyjnych, chociaż w znacznie mniejszej ilości (Bonk i in. 2015). Co ciekawe, strącanie kalcytu występowało również w okresie jesieni. Spowodowane to było transportem składników odżywczych z dolnych partii jeziora, który skutkował powtórным zakwitem glonów i usuwaniem CO₂. Podsumowując, przez cały rok, za wyjątkiem okresu zalegania pokrywy lodowej, możemy obserwować strącanie się węglanów w jeziorze, które przebiega z różną intensywnością. Kalcyt zdeponowany w pułapkach sedymentacyjnych w okresie zimy pochodzi najprawdopodobniej z osadów redeponowanych.

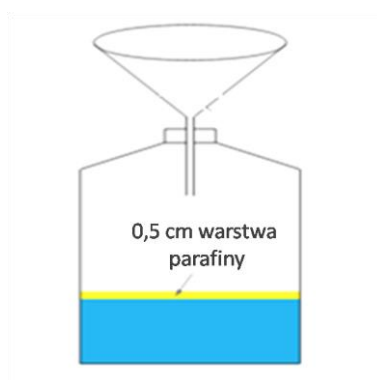
2.5 Pobór materiału do badań izotopowych

Monitoring współczesnego ekosystemu jeziora Żabińskiego w latach 2012-2014

Zmiany koncentracji izotopów tlenu w kolumnie wody dostarczają informacji o sezonowym mieszaniu się wody na poszczególnych głębokościach. Próbkę wody z głębokości 1, 5, 10, 20, 30 i 40 metrów pobierane były raz w miesiącu za pomocą próbnika Van Dorna. Analizy izotopowe mieszania się wody wspomagały pomiary limnologiczne (temperatury oraz koncentracji tlenu) wykonane również w kolumnie wody (1, 5, 10, 20, 30, 40 m) przy użyciu sondy YSI 6820. Pomiary limnologiczne wykonywane były z piętnastominutową rozdzielczością. Następnie wyznaczana była wartość średnia dzienna temperatury oraz natlenienia, a następnie średnia miesięczna tychże wielkości.

Próbki wody z dopływów i odpływu pobierane były raz w miesiącu za pomocą próbnika Van Dorna.

Próbki opadu atmosferycznego zbierane były w sposób ciągły przez cały miesiąc wg metody zalecanej w przewodniku IAEA/GNIP (IAEA 2018). Opad atmosferyczny wpadał do plastikowej butelki o pojemności 1 litra w której znajdowała się warstwa parafiny o grubości 0,5 cm, której zadaniem było zabezpieczenie próbki opadu przed parowaniem oraz dostaniem się zanieczyszczeń (Rys. 2.3). By zwiększyć powierzchnię, z której zbierany był opad, butelka wyposażona była w plastikowy lejek. Pomiary koncentracji izotopów tlenu oraz wodoru w wodzie opadowej pozwalają na wyznaczenie LMWL.



Rys.2.3. Konstrukcja układu do poboru opadu

Materiał opadający na dno jeziora zbierany był w pułapkach sedymentacyjnych w najgłębszym miejscu jeziora, 1 metr nad dnem. Pułapki zbudowane były z dwóch przezroczystych rur PCV (średnica 90 mm, wysokość 800 mm) i posiadały powierzchnię zbierania 117 cm². Pułapki opróżniane były co miesiąc, za wyjątkiem okresu, gdy na jeziorze zalegała pokrywa lodowa. W takim przypadku materiał w pułapkach zbierany był przez kilka miesięcy aż do ustąpienia pokrywy lodowej.

Materiał do przeprowadzenia rekonstrukcji zmian klimatu w latach 1010-2008

Osad zdeponowany w jeziorze Żabińskim w ciągu ostatnich 1000 lat pobrany został w najgłębszej części jeziora. Z pływającej platformy, metodą wiercenia, pobierany był osad w postaci rdzeni o średnicy 6 cm. Rdzeń o długości 348 cm opróbowany został z roczną rozdzielczością. Wiek kalendarzowy próbek określony został metodą warwochronologii, wspieranej przez metody datowania izotopowego: radiowęglową (¹⁴C), cezową (¹³⁷Cs) oraz ołowiową (²¹⁰Pb; Tylmann i in. 2016; Rys. 2.4).



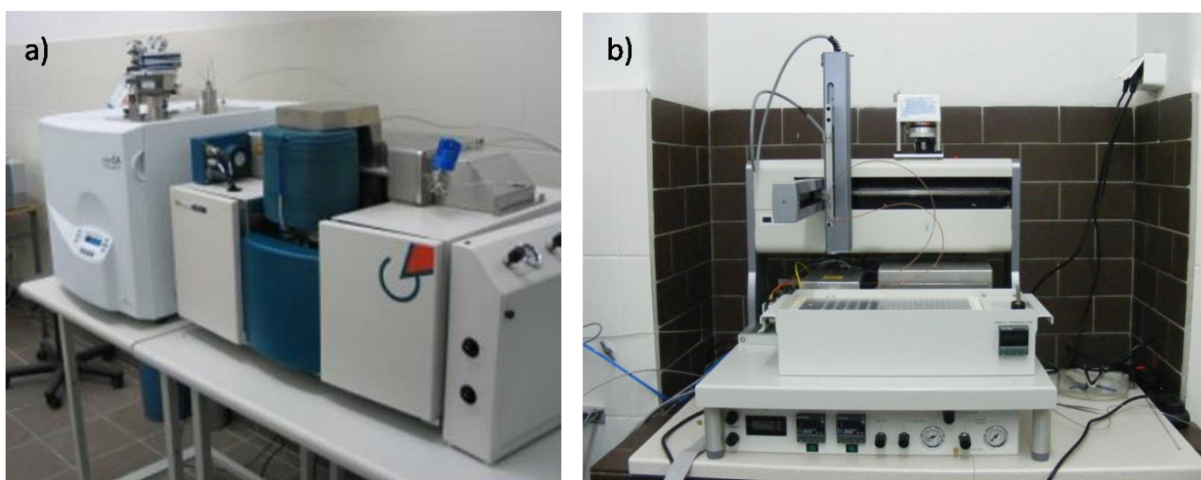
Rys. 2.4. Fragment osadu z rdzenia pobranego z jeziora Żabińskiego. Na rysunku widoczne są jasne (kalcytowe) i ciemne (organiczne) laminy. Jedna para lamin wytworzona została w ciągu 1 roku kalendarzowego i nazywana jest warwą.

3. Izotopowa spektrometria masowa

3.1 Pomiar $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$ metodą izotopowej spektrometrii mas

Stanowisko pomiarowe, które znajduje się w Zakładzie Zastosowań Radioizotopów w Instytucie Fizyki na Politechnice Śląskiej oparte jest na spektrometrze masowym IsoPrime100 (Rys. 3.1 a). Próbki do badań wprowadzać można w dwojaki sposób: za pomocą analizatora elementarnego (próbki organiczne lub nieorganiczne rozkładane termicznie) lub podajnika próbek IsoPrime Multiflow System (próbki nieorganiczne: wody, węglanów, CO_2 ; Rys. 3.1 b). Stanowisko wyposażone jest w butle z odpowiednimi gazami oraz komputer.

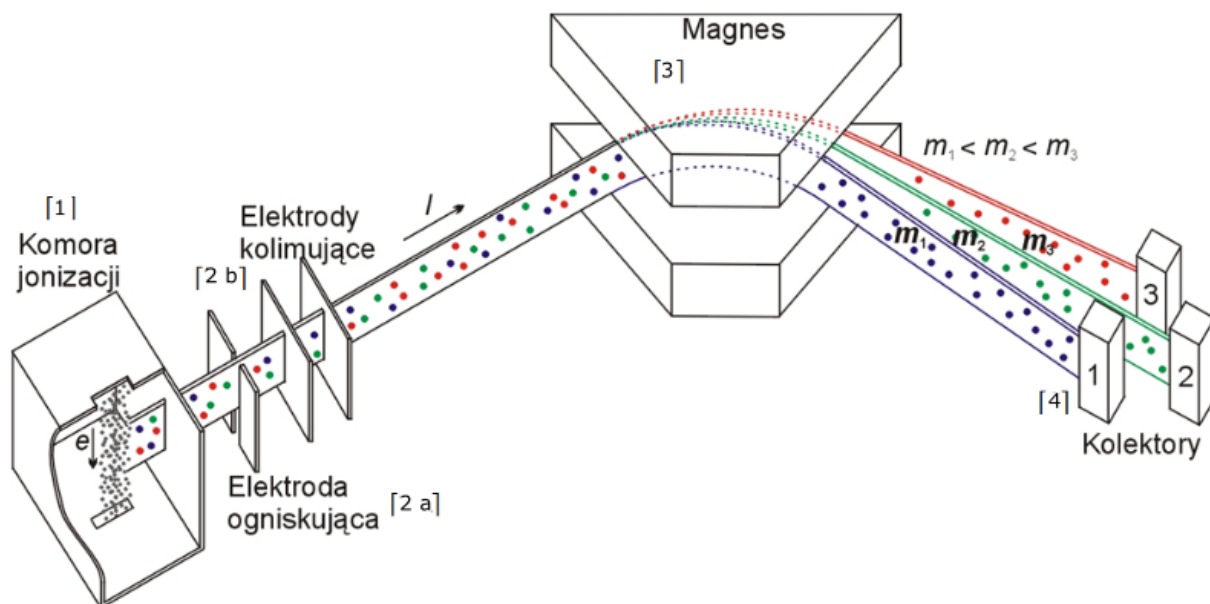
Izotopowy spektrometr masowy składa się z: źródła jonów, układu formowania wiązki jonów, układu przyspieszania jonów do żądanej energii (kilku keV), elektromagnesu, kolektorów, oraz układu analizującego (Rys. 3.2). Innymi ważnymi elementami są układ dozujący oraz układ próżniowy. Spektrometr IsoPrime100 działa w reżimie ciągłego przepływu helu.



Rys. 3.1. Stanowisko pomiarowe do badań składu izotopowego substancji znajdujące się w Zakładzie Zastosowań Radioizotopów w Instytucie Fizyki – Centrum Naukowo Dydaktycznym Politechniki Śląskiej. Panel (a) przedstawia spektrometr masowy IsoPrime z analizatorem elementarnym oraz podajnikiem próbek organicznych, natomiast panel (b) – podajnik próbek IsoPrime Multiflow System.

Próbka, w postaci gazowej, w strumieniu helu trafia do spektrometru. W spektrometrze, w komorze jonizacji [1] próbka jest bombardowana wiązką elektronów. Powstałe jony są

przyśpieszane i ich wiązka, uformowana przez elektrody ogniskujące [2 a] oraz kolimujące [2 b], transportowana jest po torze prostopadłym do indukcji pola magnetycznego elektromagnesu [3] (Żuk 1980, instrukcja obsługi IsoPrime100).



Rys. 3.2. Schemat budowy spektrometru masowego oraz transportu próbki w spektrometrze masowym (wg Żuka 1980).

Na cząstkę o ładunku q poruszającą się z prędkością v w polu magnetycznym o indukcji B działa siła Lorentza:

$$\vec{F}_L = q(\vec{v} \times \vec{B}), \quad 3.1$$

$$\vec{F}_L = \frac{mv^2}{\vec{r}}, \quad 3.2$$

która będąc siłą dośrodkową, powoduje zakrzywienie toru ruchu cząstek. W konsekwencji cząstki poruszają się po łuku o promieniu r zależnym od masy, co skutkuje rozdzieleniem wiązek jonów o różnych masach. Wiązki jonów o ładunku $q = +1$ trafiają do kolektorów [4], gdzie mierzone są natężenia prądów jonowych. Natężenia te są rzędu $10^{-10} \div 10^{-9}$ A. Oznacza się je indeksami zależnymi od masy badanej molekuly:

$$m/q = 2 \longrightarrow I_2 = {}^1\text{H}_2$$

$$m/q = 3 \longrightarrow I_3 = {}^1\text{H}^2\text{H}$$

$$m/q = 44 \longrightarrow I_{44} = {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$$

$$m/q = 45 \longrightarrow I_{45} = {}^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2; {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$$

$$m/q = 46 \longrightarrow I_{46} = {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}; {}^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2; {}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$$

W praktyce koncentracje ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ oraz ${}^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ i ${}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ występują zazwyczaj w zanedbywalnych ilościach i są pomijane w dalszych obliczeniach.

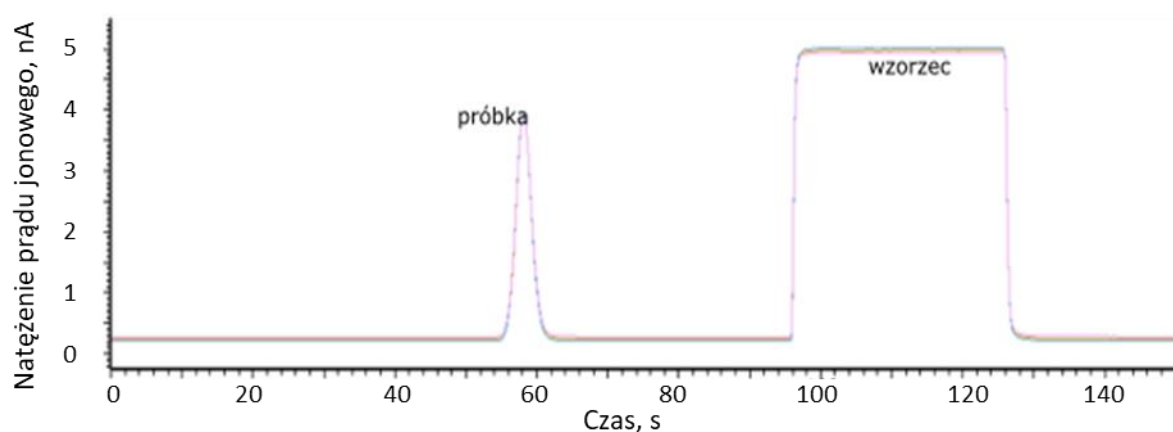
Po pomiarze próbki do spektrometru wprowadzany jest gaz wzorcowy. W analizatorze natężenia prądów jonowych przeliczane są na delta izotopowe wodoru, węgla lub tlenu (patrz wzory 1.4-1.6):

$$r_3 = \frac{I_3}{I_2} \longrightarrow \delta^2\text{H}$$

$$r_{45} = \frac{I_{45}}{I_{44}} \longrightarrow \delta^{13}\text{C}$$

$$r_{46} = \frac{I_{46}}{I_{44}} \longrightarrow \delta^{18}\text{O}$$

Zmiany natężenia prądu jonowego pochodzącego od próbki i wzorca widoczne są w panelu użytkownika w postaci pików (Rys. 3.3).



Rys. 3.3. Wynik pomiaru w postaci zmian natężenia prądu jonowego.

Po zakończeniu pomiarów i obliczeń generowany jest raport w postaci tabeli (Rys. 3.4) zawierający informację o nazwie próbki, natężeniu prądu jonowego (wysokość piku) oraz wartości delty izotopowej (w ‰).

Microsoft Excel - Results for CO2 by CF (uncalibrated)(Fn1)


File Edit View Insert Format Tools Data Window Help

Type a question for help

A40

Stable Isotope

CF Analysis Results



File: Carbonate 250ug 140407 11.raw	Acquisition Date: 14/4/07 20:34
Project: MF test.PRO	Weight: 0.00
Sample list: carb 140407.spl	Injection Volume: 0
Line: 13	Bottle: 11
MS file: MultiFlow CO2 analysis	Type:
Inlet: MultiFlow	Standard:
Inlet file: MultiFlow analysis	Slot Number: JB 241
Sample ID:	Run Index:
Description:	

Reference standard	Corrections
Species: CO2 by CF (uncalibrated)	Equilibrium correction: Carbonates
Gas: CO2	
Ratio type: Elemental	
Deconvolution: Craig	
Elemental delta	Molecular delta
Label Value:	Label Value: wrt:
Ratio 1: 13C	delta 45 0.00 POB
Ratio 2: 18O	delta 46 0.00 POB

Peak No	Major Height (nA)	RT (Sec)	Ratio 45/44	Ratio 46/44
2	3.63	107.1	1.1727E-02	4.0417E-03

Mean:	1.1727E-02	4.0417E-03
Std Dev of fit (‰):		

Sample Data

Peak No	RT (Sec)	Major Height (nA)	Major Area	Ratio 45/44	Raw Delta	delta 13C	Ratio 46/44	Raw Delta	delta 18O	delta 18O w.r.t. SMOW
1	62.7	6.05	1.9436E-08	1.2172E-02	37.91	39.44	4.1658E-03	30.71	22.80	54.36

Calculation Printout /

Ready

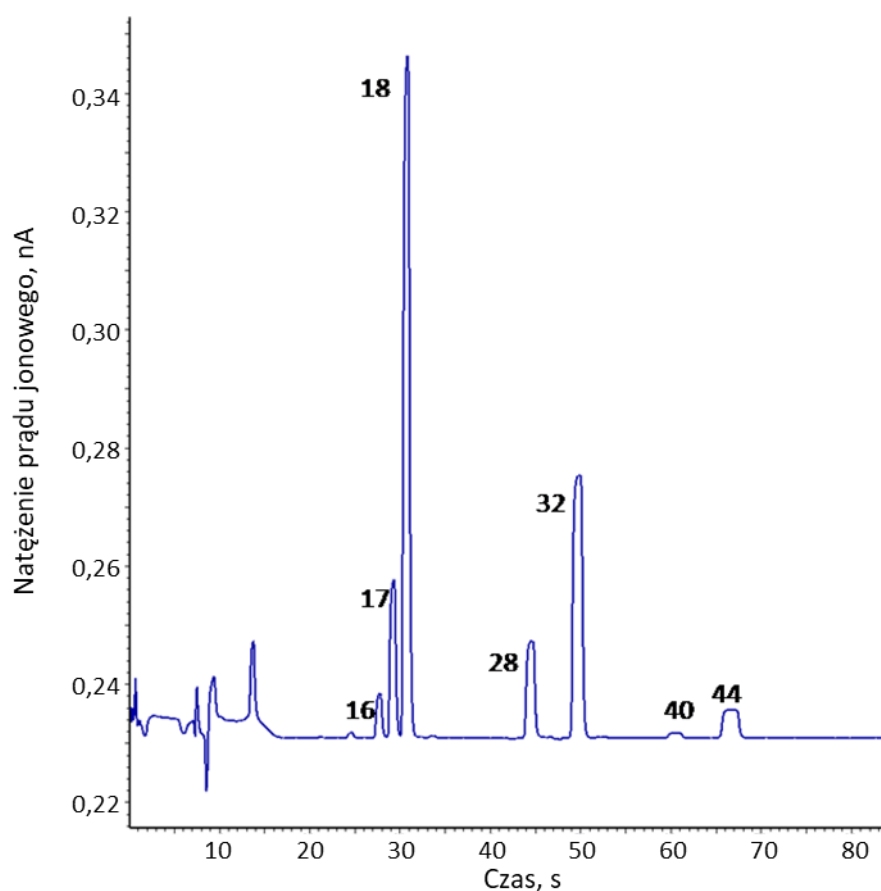
NJM

Rys. 3.4. Przykładowy raport z wynikami pomiarów.

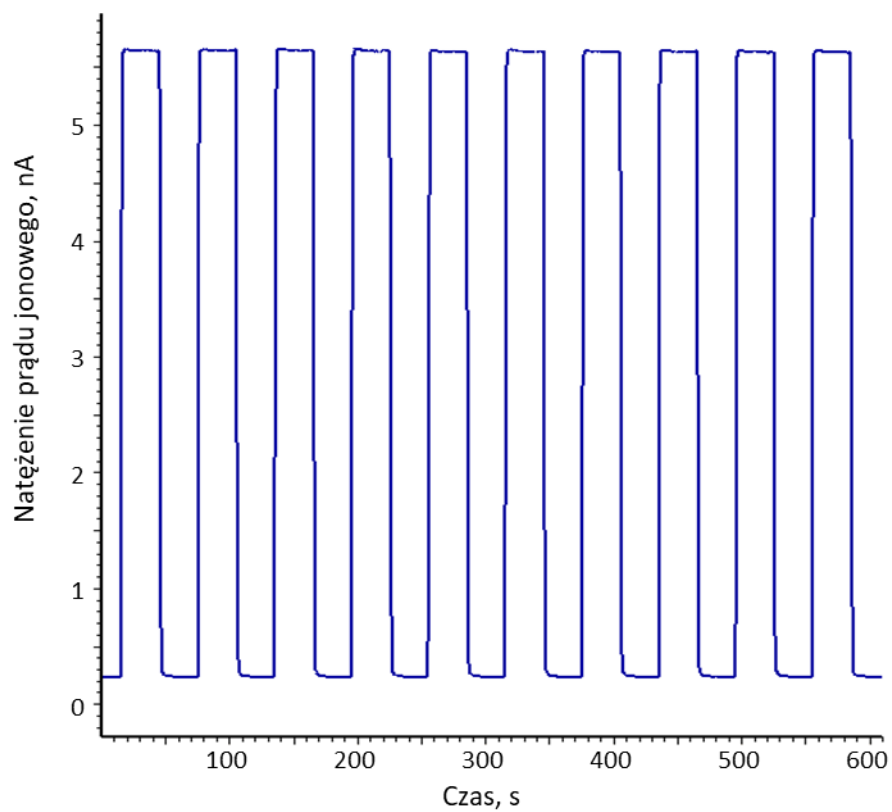
Przed przystąpieniem do pomiarów ustawiałam oraz kontrolowałam następujące parametry spektrometru:

- poziom tła, który pozwala wykryć nieszczelności w spektrometrze; natężenie prądów pochodzących od gazów atmosferycznych powinny być niższe niż $5 \times 10^{-5} \text{ A}$ (różne dla różnych izotopów) (Rys. 3.5).

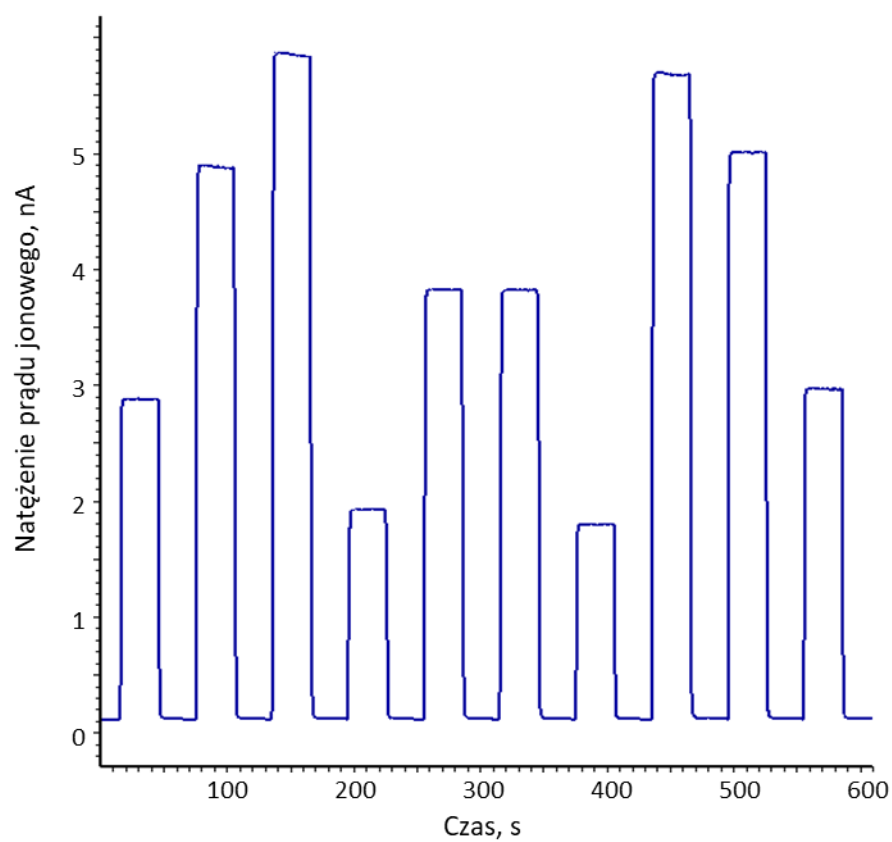
- stabilność – pozwala określić, czy spektrometr pracuje w stabilnych warunkach, tzn. czy wartość delty izotopowej dla jednakowych wysokości pików pochodzących od gazu wzorcowego nie różni się o więcej niż 0,1 ‰ dla CO₂ oraz 1 ‰ dla H₂ (Rys. 3.6),
- liniowość – pozwala wprowadzić korektę na liniową zależność wartości delty izotopowej od ilości gazu; ręcznie ustawia się ilość gazu odniesienia wprowadzanego do spektrometru (5 różnych wysokości pików w dwóch seriach); zależność powinna być niższa niż 0,03 ‰/nA dla CO₂ oraz niższa od 0,1 ‰/nA dla H₂; korekta ta jest automatycznie wprowadzana przez program komputerowy (Rys. 3.7).



Rys. 3.5. Przykładowy pomiar poziomu tła w spektrometrze masowym IsoPrime. Liczby przy pikach oznaczają wartość m/q poszczególnych cząsteczek, gdzie $q = +1$.



Rys. 3.6. Przykładowy pomiar stabilności w spektrometrze masowym IsoPrime.



Rys. 3.7. Przykładowy pomiar liniowości w spektrometrze masowym IsoPrime.

Pracochłonnym, ale niezwykle istotnym elementem mojej pracy nad układem pomiarowym było dopasowanie parametrów spektrometru (źródła jonów, przepływów gazów) jak również podajnika próbek (ustawienie głębokości wbijania igły w septę, przepływy gazów), tak by do spektrometru masowego trafiała odpowiednia ilość gazu pochodzącego od próbki i spełnione były wyżej wymienione warunki dotyczące tła, stabilności i liniowości.

Optymalizacja pracy źródła jonów polegała przede wszystkim na ustawianiu napięć na kilku elektrodach. Ponieważ każdy parametr wpływa na pozostałe, dostrajanie należało przeprowadzać iteracyjnie. Typowe parametry źródła jonów przedstawia Tab. 3.1.

Parametr źródła jonów	CO ₂	H ₂
Energia elektronów jonizujących, eV	70 do 100	95 do 100
Napięcie elektrody wyciągającej jony dodatnie z komory jonizacji, V	-2 do -10	45
Napięcie ekstrakcji jonów z komory jonizacji, V	2625	3600
Napięcie przyspieszające wytworzone jony (AV), V	3500	4800
Prąd jonów po wyjściu z komory jonizacji, μ A	200 do 800	400 do 800

Tab. 3.1. Typowe parametry źródła jonów dla pomiarów izotopowych w CO₂ i H₂.

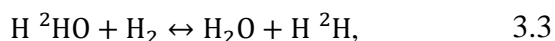
Ponadto napięcia na dwóch dodatkowych elektrodach formujących wiązkę jonów ustawiane były tak, aby uzyskać maksymalną wydajność źródła jonów.

Do pomiarów wykorzystałam pole magnetyczne wytworzone przez elektromagnes. Dla $\delta^{18}\text{O}$ oraz $\delta^{13}\text{C}$ pole o indukcji 22 mT wytwarzane było przez prąd 4000 mA, natomiast dla $\delta^2\text{H}$ indukcja wynosiła 1 mT a prąd elektromagnesu 900 mA.

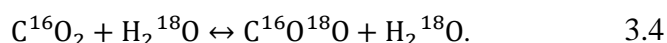
3.2 Przygotowanie próbek wody do pomiaru $\delta^2\text{H}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$

Dla każdej próbki wody odmierzyłam 3 podpróbki o pojemności 200 μl , które umieszczone zostały w szklanych naczynkach pomiarowych o pojemności 4,5 ml zamkniętych nakrętkami z septą (Rys. 3.8). Naczynka były szczelnie zamknięte by ograniczyć wymianę izotopową pomiędzy próbkami a powietrzem atmosferycznym. Przygotowane naczynka z próbkami wkładałam do tacki pomiarowej, będącej wyposażeniem podajnika próbek Isoprime Multiflow System. Za pomocą igły do fiolek z próbkami napuszczony został gaz równowagowy – 10 % H_2 w helu przy pomiarze $\delta^2\text{H}$ oraz 10 % CO_2 w helu dla pomiaru $\delta^{18}\text{O}$.

Pomiędzy próbką wody a gazem równowagowym w temperaturze 30°C dochodzi do wymiany izotopowej zgodnie z reakcją:

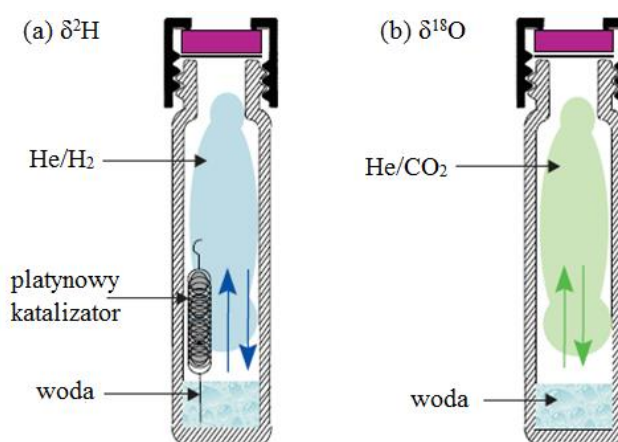


($\alpha = 0,2625$ w 25°C , $t_{\text{ekwilibracji}} \geq 2 \text{ h}$, zależność od temp. $6 \text{ \%/}^\circ\text{C}$)



($\alpha = 1,04115$ w 25°C , $t_{\text{ekwilibracji}} \geq 6 \text{ h}$, zależność od temp. $0,17\text{ \%/}^\circ\text{C}$)

W przypadku wyznaczania $\delta^2\text{H}$ proces ekwilibracji przebiegał w obecności katalizatorów platynowych powlekanych polimerem, które umieszczone były w naczynkach z próbkami (Rys. 3.8).

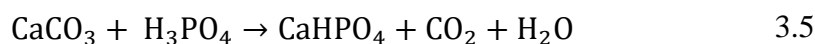


Rys. 3.8. Proces ekwilibracji pomiędzy próbką wody a gazem równowagowym. Panel (a) – dla pomiaru $\delta^2\text{H}$, (b) – dla pomiaru $\delta^{18}\text{O}$.

Tak samo przygotowałam próbki wzorcowe wody. Przy całkowicie wypełnionej tacce w efekcie procesu pomiarowego wyznaczałam skład izotopowy zazwyczaj 2 wzorców oraz 16 próbek o nieznanym składzie izotopowym. Proces pomiarowy, od momentu rozpoczęcia napełniania fiolek gazem równowagowym, trwał około 24 h.

3.3 Przygotowanie próbek osadu do pomiaru $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$

Do szklanych naczynek pomiarowych o pojemności 4,5 ml odważałam po ok. 300 μg materiału wzorców pomiarowych oraz po ok. 1 mg suchej próbki osadu. Minimalną masę próbki potrzebnej do pomiaru określiłam na podstawie zawartości CaCO_3 w badanym materiale. Dla każdego standardu oraz próbki osadu przygotowałam 5 naważek materiału. Następnie przygotowane naważki przez 30 minut wygrzewałam w piecu mufowym, w temperaturze 480°C, w celu usunięcia MnCO_3 , który potencjalnie może zaburzać sygnał pochodzący od węglanu wapnia (Różański i in. 2010). Po wygrzaniu i wystudzeniu naczynka z próbkami i standardami pomiarowymi zamknęłam nakrętkami z septą i umieściłam w nagrzanej do temperatury 70°C tacce pomiarowej. Następnie powietrze z fiolek było usuwane poprzez przepłukiwanie czystym helem. Za pomocą igły do fiolek nakropiłam po 200 μl 103% kwasu ortofosforowego, pod wpływem którego CaCO_3 uległ rozkładowi zgodnie z reakcją:



Współczynnik frakcjonowania izotopów tlenu dla tej reakcji w temperaturze 25 °C wynosi $\alpha = 1,01025$. Wartość współczynnika frakcjonowania zmienia się o 0,04 % na 1 °C. Czas reakcji wynosił minimum 1 h.

Stężenie kwasu ortofosforowego wyższe od 100 % oznacza obecność kryształków P_2O_5 i jest niezwykle istotne dla analiz izotopowych tlenu, ponieważ w kwasie takim nie występuje woda. Tlen pochodzący z tej wody mógłby wymienić się z tlenem zawartych w węglanie i zakłócić jego oryginalny skład izotopowy. Wymiana tlenu między CaCO_3 a H_3PO_4 lub P_2O_5 nie zachodzi.

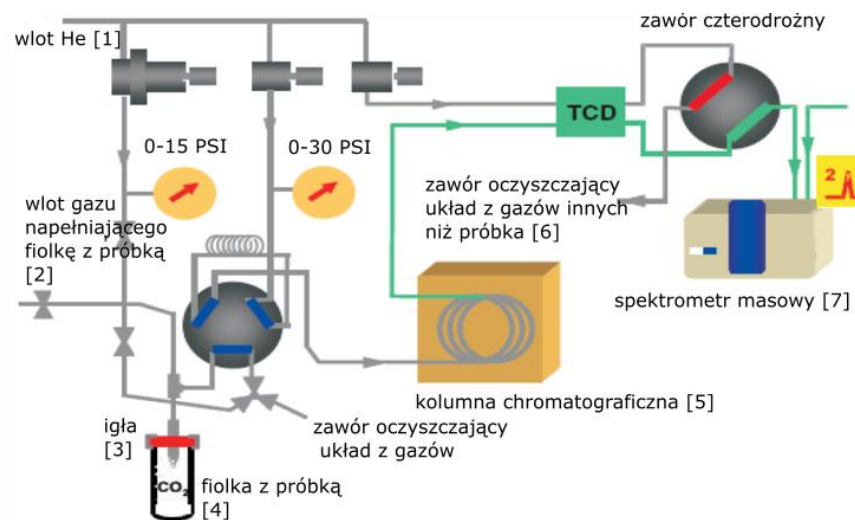
103 % kwas H_3PO_4 otrzymałam poprzez odparowanie 89 % H_3PO_4 skrupulatnie kontrolując jego stężenie. Do wyznaczenia gęstości zależność wykorzystywałam pomiary masy i objętości.

Następnie na podstawie właściwości fizyko-chemicznych kwasu ortofosforowego kontrolowałam jego stężenie.

Przy całkowicie wypełnionej tacce w efekcie procesu pomiarowego wyznaczałam skład izotopowy 2 standardów (po 5 podpróbek na początku i na końcu tacki pomiarowej) oraz 8 próbek (po 5 podpróbek) o nieznanym składzie izotopowym. Całkowity czas jednego procesu pomiarowego to około 24 godziny.

3.4 Zasada działania automatycznego podajnika próbek IsoPrime Multiflow

Schemat układu składającego się z izotopowego spektrometru masowego IsoPrime oraz podajnika próbek IsoPrime Multiflow System przedstawia Rys. 3.9. Podajnik próbek, jak również spektrometr masowy, pracują w reżimie ciągłego przepływu helu [1]. Do fiolki z próbką [2], za pomocą igły [3], napłukiwany jest gaz odpowiedni dla danego procesu. Po zakończeniu procesu ekwilibracji lub rozkładu węglanu gaz pochodzący od próbki pobierany jest za pomocą igły i transportowany w strumieniu helu do kolumny chromatograficznej [5]. W kolumnie chromatograficznej CO₂ pochodzący od próbki jest separowany w czasie (ze względu na masę) od pozostałych gazów znajdujących się w układzie. Następnie gazy inne niż CO₂ usuwane są z układu [6], a CO₂ transportowany jest do spektrometru masowego [7]. Proces napłukiwania fiolki, transport CO₂ do spektrometru, jak również oczyszczanie układu z gazów sterowany jest zaworami pneumatycznymi i elektromagnetycznymi.



Rys. 3.9. Schemat układu pomiarowego podajnika próbek IsoPrime Multiflow System (instrukcja Multiflow IsoPrime100) .

4. Wyznaczanie składu izotopowego próbek z jeziora Żabińskiego

4.1 Przygotowanie materiału referencyjnego

Zadanie materiału referencyjnego (wzorca) jest dwojakie. Umożliwia przeliczenie wartości delty izotopowej będącej wynikiem pomiaru do ogólnie przyjętej, międzynarodowej skali oraz pozwala na skontrolowanie prawidłowości procesu pomiarowego oraz obliczeniowego. Dla pomiarów izotopowych C i O w węglanach stosuje się skalę VPDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*), a dla pomiarów H i O w wodzie wyniki przedstawia na skali V-SMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*).

Istotne jest by skład chemiczny standardu odpowiadał badanym próbkom. Materiał referencyjny (o wartości δ w VPDB lub V-SMOW), który można zakupić komercyjnie do badań laboratoryjnych jest dostępny w ograniczonej ilości, dlatego w przypadku dużej liczby próbek pojawia się konieczność przygotowania wewnętrznego materiału referencyjnego. Dla moich próbek węglanu wapnia przygotowałam osad węglanowy z jeziora Wigry (WZS), dla próbek wody była to mineralna, niegazowana woda butelkowana (MIN).

Proces wyznaczenia wartości delty izotopowej wewnętrznego materiału referencyjnego w skali VPDB i V-SMOW polegał na przygotowaniu 10 podpróbek wzorców laboratoryjnych o znanym składzie izotopowym (KH2, IAEA CO-1, IAEA CO-8, MAB2C – dla węglanów, MEERWASSER, DOME-C, BERN, V-SMOW – dla wody) (Tab. 4.1) oraz 20 podpróbek WZS lub MIN. Podpróbki rozmieszczone były w tacce pomiarowej w serii kolejno 5 podpróbek jednej próbki w rzędzie, tak by dany materiał badawczy znajdował się zarówno w pierwszej jak i drugiej połowie tacki pomiarowej.

Material referencyjny	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$, ‰	$\delta^2\text{H}_{\text{V-SMOW}}$, ‰	Literatura
KH2	1,97	-2,96	-	-
IAEA CO-1	2,48	-2,44	-	Stichler 1993, Coplen i in. 2006
IAEA CO-8	-5,75	-22,7	-	Stichler 1993, Coplen i in. 2006
MAB2C	-	-2,49	-	-
MEERWASSER	-	-0,3	-2,19	-
DOMÉ-C	-	-54,18	-428,26	-
BERN	-	-24,48	-187,68	-
V-SMOW	-	0	0	Groening i in. 2006

Tab. 4.1. Skład izotopowy laboratoryjnych materiałów referencyjnych.

Ostateczne wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ oraz $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ materiału referencyjnego WZS wyznaczyłam licząc:

1. wartość średnią z pięciu podpróbek każdego wzorca pomiarowego oraz próbki WZS,
2. liniową zależność pomiędzy wynikami pomiarów a znaną wartością delty izotopowej w VPDB lub V-SMOW materiałów referencyjnych (Rys. 4.1); na podstawie liniowej zależności wyznaczyłam wartość delty izotopowej w skali międzynarodowej wewnętrznego materiału referencyjnego;

punkt 1 i 2 wykonywałam dla czterech niezależnych serii pomiarowych;

3. wyliczyłam wartość średniej ważonej $\delta^{13}\text{C}$ lub $\delta^{18}\text{O}$ z 4 serii pomiarowych (Tab. 4.2); niepewność średniej ważonej wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ lub $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ obliczyłam z zależności:

$$U_c = \frac{\sum w_i \delta_i}{\sum w_i}, \quad 4.1$$

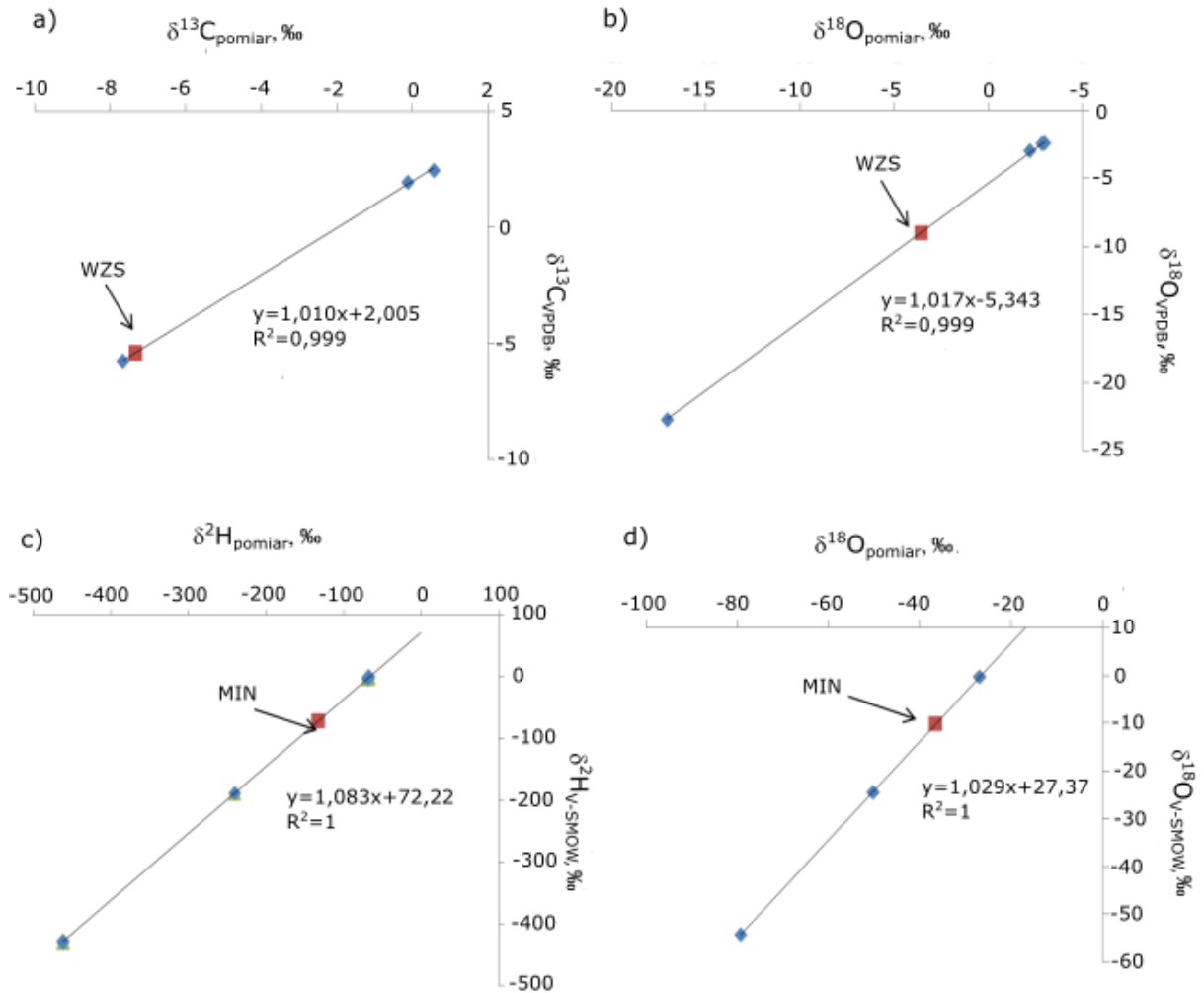
gdzie: w_i – waga wybranej serii pomiarowej wyznaczona jako:

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2}, \quad 4.2$$

gdzie: σ – odchylenie standardowe serii pomiarowej (5 podpróbek).

Analogicznie wyznaczona została wartość $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ dla materiału referencyjnego MIN.

Do wyznaczenia $\delta^2\text{H}_{\text{V-SMOW}}$ wykonany został pomiar jednej serii 5 podpróbek danego materiału. Z tego powodu wartość $\delta^2\text{H}_{\text{V-SMOW}}$ materiału referencyjnego MIN oraz jej niepewność wyznaczona została z regresji liniowej.



Rys. 4.1. Proste regresji na podstawie których wyznaczone zostały wartości delt izotopowych pojedynczej serii pomiarowej wewnętrznych materiałów referencyjnych w skali międzynarodowej. Panel (a) – $\delta^{13}\text{C}_{\text{WZS}}$, (b) – $\delta^{18}\text{O}_{\text{WZS}}$, (c) – $\delta^{18}\text{O}_{\text{MIN}}$, (d) – $\delta^2\text{H}_{\text{MIN}}$.

WZS,‰	Średnia ważona, ‰	Niepewność, ‰
$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	-5,602	0,095
$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$	-9,7067	0,0074
MIN, ‰		
$\delta^2\text{H}_{\text{V-SMOW}}$	-70,65	0,60
$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$	-10,17	0,28

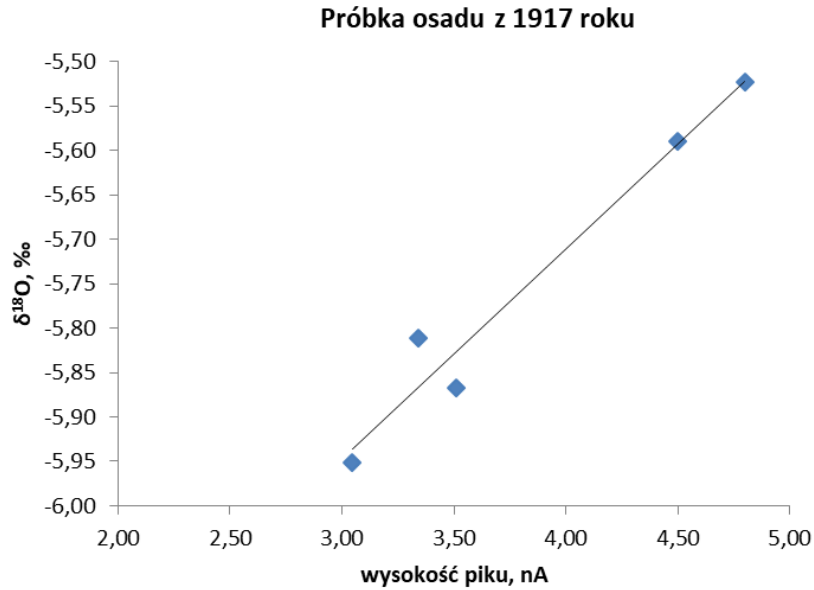
Tab. 4.2. Skład izotopowy wewnętrznych materiałów referencyjnych w skali VPDB i V-SMOW.

W rutynowych pomiarach próbek osadu wykorzystałam materiały wzorcowe WZS oraz KH2 natomiast do pomiarów wody używałam MIN oraz MEERWASSER.

4.2 Wyznaczanie składu izotopowego próbek

Dla każdej próbki przygotowałam 3 (w przypadku wody) lub 5 (w przypadku osadu) podróbek, ułożonych w tacce pomiarowej tak, żeby podróbki jednej próbki znajdowały się jedna obok drugiej. Następnie dla danej próbki wyznaczyłam wartość średnią (średnia arytmetyczna) delty izotopowej oraz jej odchylenie standardowe. Wartości odstające usunęłam.

Pomimo starannej homogenizacji próbek osadu natężenia prądu jonowego charakteryzowały się różną wysokością pików. Zauważyłam, że występuje liniowa zależność pomiędzy wartością $\delta^{18}\text{O}$ a wysokością pików (Rys. 4.2). Zależność ta nie występowała w przypadku próbek wody. Przypuszczalnie związane to jest z różną zawartością kalcytu w danej naważce próbki, co może być spowodowane nieznacznie różnymi masami lub składem naważek.



Rys. 4.2. Liniowa zależność pomiędzy wartością $\delta^{18}\text{O}$ a wysokością pików natężenia prądu jonowego dla pięciu podpróbek z tej samej próbki osadu z 1917 roku.

Dla każdej próbki węglanu wprowadziłam korektę na wysokość wynikającą z wyznaczonych liniowych zależności, gdyż korekta automatyczna, wprowadzana w algorytmie oprogramowania, okazała się niewystarczająca. Wyniki delt izotopowych przeliczyłam do międzynarodowej skali VPDB lub V-SMOW, wykorzystując wartości delt izotopowych materiałów referencyjnych (analogicznie jak przy przeliczaniu materiału referencyjnego). Dodatkowo dla pomiarów $\delta^2\text{H}$ uwzględniona została automatyczna korekta na obecność jonów $^3\text{H}^+$, które powstają w źródle jonów w wyniku reakcji:



Dla moich pomiarów korekta ta wynosiła 6,76 ppm/nA.

Dla każdej próbki wyznaczyłam niepewność pomiarową, będącą odchyleniem standardowym wartości średniej po wprowadzeniu korekty na wysokość pików. Przykładowa wartość odchylenia standardowego przed korektą i po korekcie przedstawia tabela 4.3.

$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}, \text{‰}$	$\sigma, \text{‰}$	
-5,22	0,16	przed korektą
-5,221	0,083	po korekcie

Tab. 4.3. Wartość odchylenia standardowego wartości średniej dla pomiaru $\delta^{18}\text{O}$ w próbce osadu zdeponowanego w jeziorze Żabińskim z 1917 roku.

Rozrzut wyników dla jednej próbki związany jest z możliwą niehomogenicznością badanego materiału, jak również wynika z samego procesu pomiarowego, w trakcie którego gazy podlegają ciągłemu przepływowi przez system.

W sumie wyznaczyłam $\delta^{18}\text{O}$ w 270 próbkach wody, $\delta^2\text{H}$ w 113 próbkach wody oraz wykonałam 409 oznaczeń składu izotopowego tlenu i węgla w węglanie. Ponadto wykonałam 54 oznaczenia $\delta^{18}\text{O}$ i 19 oznaczeń $\delta^2\text{H}$ w materiałach referencyjnych wody oraz 92 oznaczenia $\delta^{13}\text{C}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$ w materiałach referencyjnych węglanów.

4.3 Niepewności

Pomimo tego, że metoda IRMS wyznaczania $\delta^{18}\text{O}$ oraz $\delta^{13}\text{C}$ jest uznana, to niewielką wagę przywiązuje się do szacowania niepewności pomiarowych i ich raportowania w pracach naukowych. Często podaje się jedynie, że precyzja określona przez powtarzalność 10 pomiarów dla próbki wzorcowej jest lepsza niż 0,1 ‰, lub kwestia niepewności jest pomijana.

Podsumowanie uzyskanych przez mnie dokładności dla wszystkich badanych próbek oraz wzorców pomiarowych przedstawia tabela 4.4.

Minimalna wartość odchylenia standardowego $\delta^{18}\text{O}$ dla wzorców wynosi 0,00036 ‰, maksymalna 0,23 ‰, natomiast wartość średnia 0,062 ‰. Zakres wartości odchylen standardowych $\delta^{18}\text{O}$ w próbkach wody jest szerszy i wynosi od 0,0015 ‰ do 0,93 ‰, z wartością średnią 0,068 ‰. Zauważyć można, że wartości średnie odchylen standardowych dla wzorców i próbek wody są zbliżone.

Dokładności pomiaru $\delta^2\text{H}$ osiągnęły minimalną wartość 0,047 ‰, maksymalną 2,6 ‰, natomiast ich wartość średnia wynosi 0,70 ‰. Minimalna wartość odchylenia standardowego $\delta^2\text{H}$ w próbkach = 0,0045‰, maksymalna = 2,6 ‰, natomiast średnia = 0,76 ‰. Podobnie jak dla dokładności $\delta^{18}\text{O}$ w wodzie, mogę stwierdzić, że średnie wartości odchylen standardowych $\delta^2\text{H}$ zarówno dla próbek jak i dla wzorców są zbliżone.

Dla pomiarów $\delta^{13}\text{C}$ w węglanie uzyskałam odchylenia standardowe od 0,12 ‰ do 0,14 ‰, średnia = 0,13 ‰ dla wzorców, natomiast dla próbek od 0,033 ‰ do 0,13 ‰, a średnia wyniosła 0,064 ‰. Średnia wartość odchylen standardowych $\delta^{13}\text{C}$ jest 2-krotnie niższa dla próbek niż dla wzorców.

Minimalna wartość odchyłeń standardowych $\delta^{18}\text{O}$ we wzorcach węglanów wynosi 0,013 ‰, maksymalna 0,16 ‰, a wartość średnia 0,038 ‰. Dla próbek wartości te wynoszą kolejno 0,015 ‰, 0,16 ‰ oraz 0,076 ‰. Wartość średnia odchyłeń standardowych $\delta^{18}\text{O}$ jest 2-krotnie wyższa dla próbek niż dla wzorców.

Wyznaczone wielkości niepewności pomiarowych są porównywalne z wielkościami niepewności uzyskanych dla próbek drzew przez Szczepanek (2007). Są to wielkości typowe dla IRMS pracującego w reżimie ciągłego przepływu (Werner i Brand 2001).

Typ próbki	σ , ‰			
	Min.	Max.	Średnia	n
Woda				
$\delta^{18}\text{O}$ wzorzec	0,00036	0,23	0,062	54
$\delta^{18}\text{O}$ próbka	0,0015	0,93	0,068	270
$\delta^2\text{H}$ wzorzec	0,047	2,4	0,70	19
$\delta^2\text{H}$ próbka	0,0045	2,6	0,76	113
Węglan				
$\delta^{18}\text{O}$ wzorzec	0,013	0,063	0,038	92
$\delta^{18}\text{O}$ próbka	0,015	0,16	0,076	409
Węglan				
$\delta^{13}\text{C}$ wzorzec	0,12	0,14	0,13	92
$\delta^{13}\text{C}$ próbka	0,033	0,13	0,064	409

Tab.4.4. Wartości minimalne, maksymalne oraz średnie niepewności pomiarowych delt izotopowych (odchylenia standardowe wartości średniej), n – liczba pomiarów.

5. Wyniki pomiarów oraz ich interpretacja

5.1 Monitoring składu izotopowego wodoru, tlenu i węgla w wybranych składnikach ekosystemu jeziora Żabińskiego

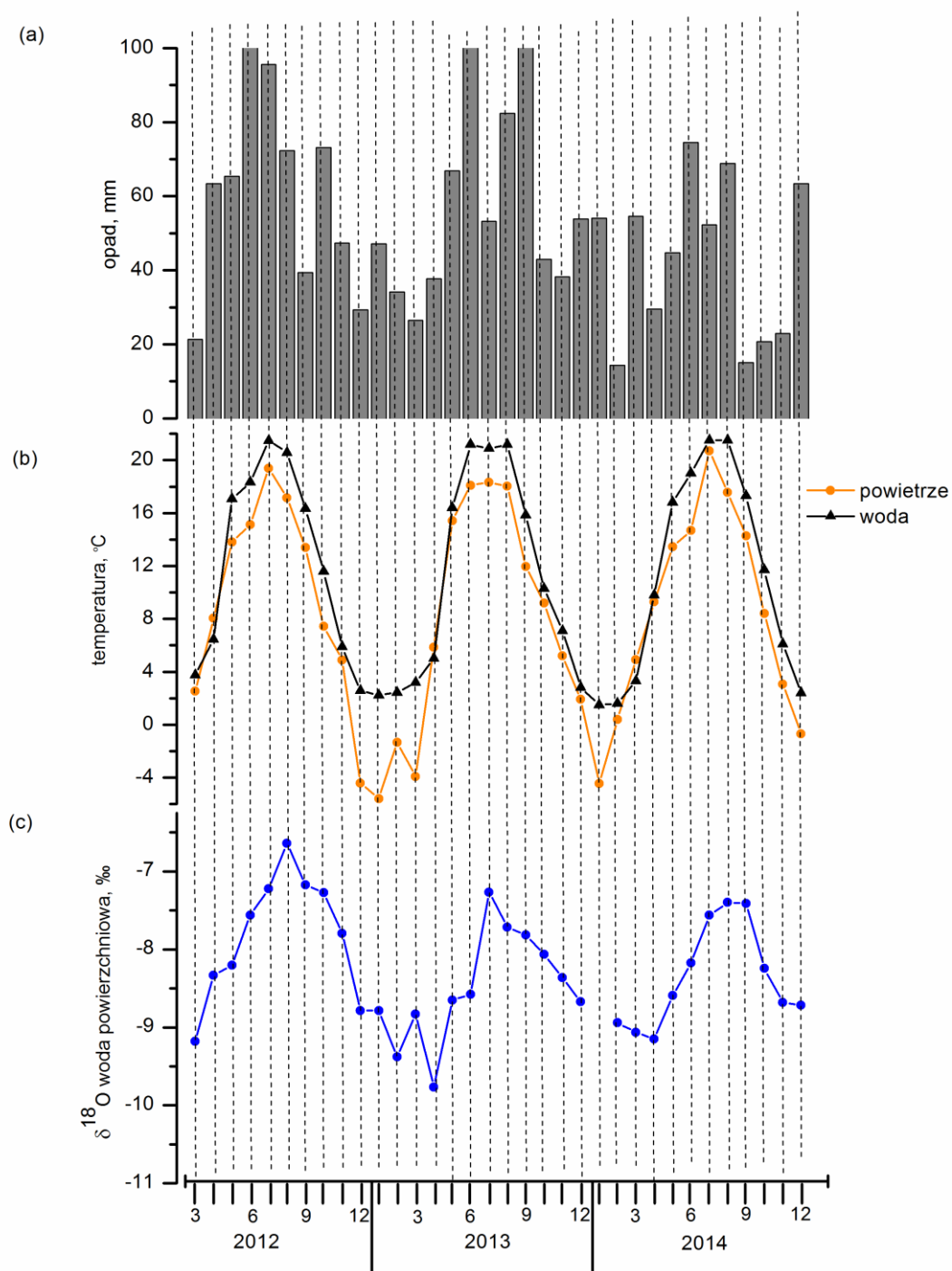
Woda z opadu, powierzchni jeziora, dopływów i odpływu

Na wykresie (5.1 a i b) widoczna jest sezonowa zmienność wartości temperatury powietrza atmosferycznego i wody przy powierzchni jeziora oraz ilości opadu atmosferycznego. Najwyższe wartości temperatur oraz ilości opadu atmosferycznego obserwowane były latem (czerwiec, lipiec i sierpień), w przeciwieństwie do suchych i zimnych miesięcy zimowych. Ta sezonowość widoczna jest również w zmianach $\delta^{18}\text{O}$ w wodzie powierzchniowej (Rys. 5.1 c). Wartość $\delta^{18}\text{O}$ w wodzie powierzchniowej zmienia się od -9,77 do -6,64 ‰.

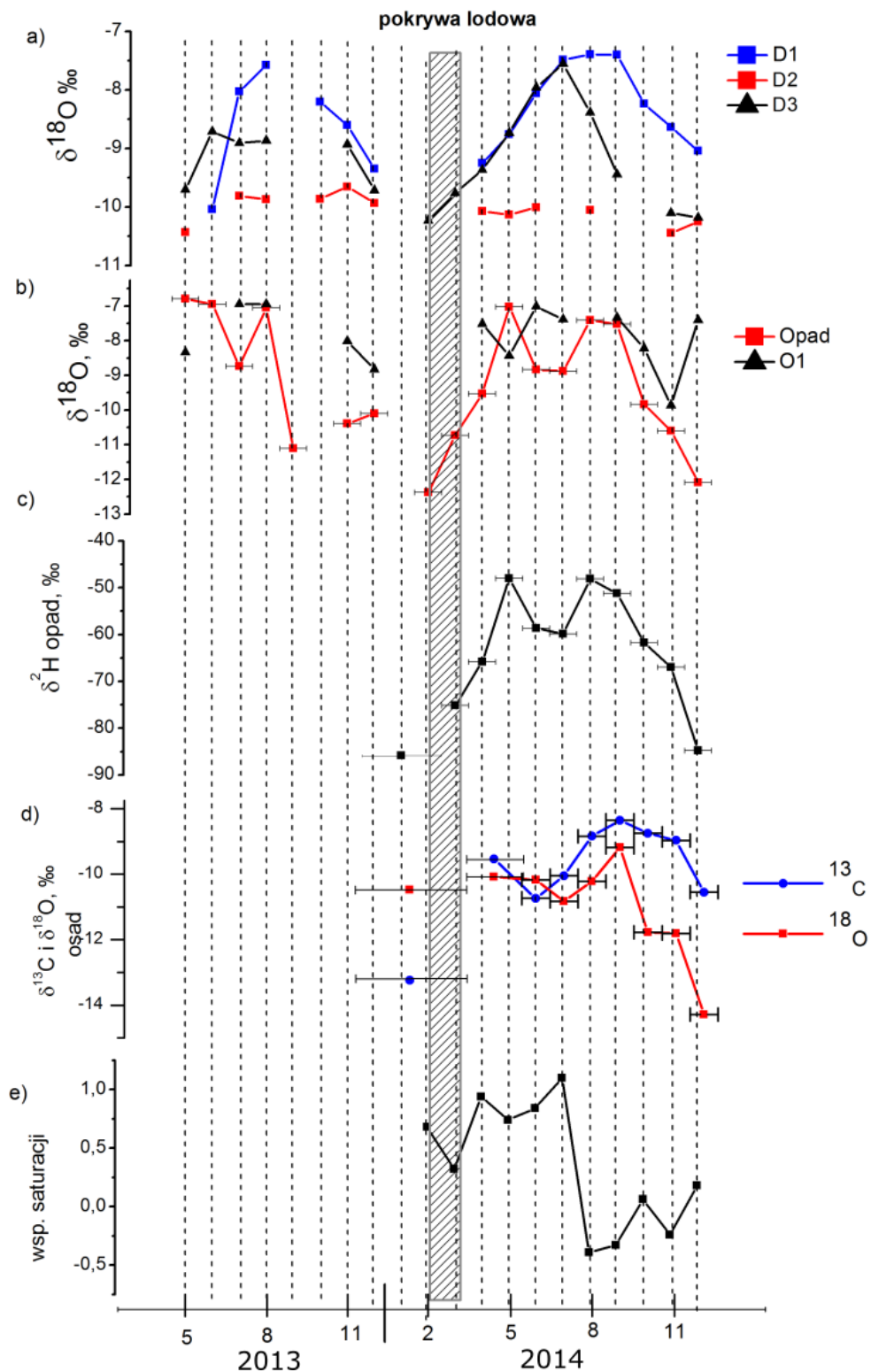
Sezonowa zależność zmian miesięcznej temperatury powietrza i miesięcznej sumy opadu (Rys. 5.1 a i b) jest również widoczna w zmianach $\delta^{18}\text{O}$ w wodzie dopływającej do jeziora Żabińskiego oraz opadzie zbieranym w okolicy jeziora (Rys. 5.2 a, b). Latem, kiedy opady są największe, jezioro i jego dopływy wzbogacone są cięższym izotopem tlenu, który dostaje się do jeziora wraz z opadem, co powoduje wzrost wartości $\delta^{18}\text{O}$ wody. W zimie sytuacja jest odwrotna - woda jeziora wzbogacona jest o lżejsze izotopy tlenu i dlatego można zaobserwować minimalną wartość $\delta^{18}\text{O}$. Wyjątek stanowią wyniki pomiaru $\delta^{18}\text{O}$ w próbkach opadu zebranych w czerwcu i lipcu 2014 roku. Widoczny jest dla nich spadek wartości $\delta^{18}\text{O}$, który nie występuje w innych źródłach wody.

Podobnie, $\delta^2\text{H}$ w opadzie jest niższa zimą i również widoczny jest spadek jej wartości w czerwcu i lipcu 2014. Maksymalną wartość $\delta^2\text{H}$ w opadzie zaobserwowałam w maju i sierpniu 2014.

Największą zmienność $\delta^{18}\text{O}$ wykazują próbki wody opadowej (wynosi ona 5,06 ‰), natomiast najmniejszą - dopływ D2 (0,44 ‰).



Rys. 5.1. Średnie miesięczne ilości opadu (a), temperatury powietrza i wody (b) oraz $\delta^{18}\text{O}$ w wodzie powierzchniowej (c) jeziora Żabińskiego w latach 2012-2014 (Ustrzycka i in. 2017).



Rys. 5.2. Sezonowe zmiany $\delta^{18}\text{O}$ w dopływach (a), odpływie i opadzie (b). Panel (c) przedstawia zmiany $\delta^2\text{H}$ w opadzie. Wyniki pomiarów $\delta^{13}\text{C}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$ w osadzie przedstawione są na panelu (d). Wyniki obliczeń współczynnika saturacji przedstawia panel (e) (Ustrzycka i in. 2017).

Dane izotopowe są najbardziej kompletne dla 2014 i z tego powodu nadmiar deuteru (ang. *deuterium excess*) został wyznaczony dla tego okresu (Tab.5.1). Dla porównania w tabelce 5.1 znajdują się średnie roczne wartości $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ oraz nadmiaru deuteru wyliczone za pomocą kalkulatora OIPC (ang. *Online Isotopes in Precipitation Calculator*) (Bowen 2003, Bowen 2015). Kalkulator ten pozwala oszacować skład izotopowy opadu w zadanej lokalizacji na podstawie wyników pomiarów uzyskanych dla sieci 1500 stacji badawczych z całego świata.

Wartości wyliczone przez OIPC wynoszą $\delta^{18}\text{O} = -9,99 \text{ ‰}$ i $\delta^2\text{H} = -70 \text{ ‰}$. Najwyższą wartość $\delta^{18}\text{O}_{\text{sr}}$ w 2014 roku zaobserwowałam dla wody odpływającej z jeziora ($-7,9 \text{ ‰}$) natomiast najniższą dla dopływu D2 ($-10,2 \text{ ‰}$). Podobnie woda z odpływu ma najwyższą wartość $\delta^2\text{H}_{\text{sr}}$ ($-61,4 \text{ ‰}$) a dopływ D2 - najniższą ($-70,5 \text{ ‰}$). Największy nadmiar deuteru zaobserwowałam dla opadu ($11,6 \text{ ‰}$) a najniższy dla odpływu O1 ($3,0 \text{ ‰}$).

	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sr}}, \text{ ‰}$	$\delta^2\text{H}_{\text{sr}}, \text{ ‰}$	nadmiar deuteru, ‰
Opad (miesięczny)	$-9,4 \pm 1,7$	$-63,3 \pm 12,7$	$11,6 \pm 2,8$
OIPC	$-9,9 \pm 0,7$	$-70,0 \pm 6,0$	9,2 (brak informacji o niepewności)
D1	$-8,3 \pm 0,7$	$-62,6 \pm 3,3$	$4,2 \pm 2,3$
D2	$-10,2 \pm 0,1$	$-70,5 \pm 1,5$	$10,8 \pm 0,8$
D3	$-9,2 \pm 0,9$	$-65,2 \pm 4,8$	$5,4 \pm 3,5$
woda powierzchniowa	$-8,4 \pm 0,6$	$-63,5 \pm 4,2$	$3,5 \pm 2,1$
O1	$-7,9 \pm 0,9$	$-61,4 \pm 4,6$	$3,0 \pm 3,2$

Tab. 5.1. Średnie wartości $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ i nadmiaru deuteru w wybranych elementach hydrologicznych jeziora Żabińskiego w 2014 roku. Niepewności pomiarowe to odchylenia standardowe wartości średniej. (Ustrzycka i in. 2017). OIPC – kalkulator składu izotopowego opadu (ang. *Online Isotopes in Precipitation Calculator*) (Bowen 2015).

Tak głębokie jezioro, jakim jest jezioro Żabińskie, może otrzymywać znaczne dostawy wód podziemnych zbiorników poziomów wodonośnych, które są powszechne w postglacjalnym krajobrazie północno-wschodniej Polski (Bajkiewicz-Grabowska 2002). Aby określić ilościowo wkład różnych źródeł wody zasilającej jezioro Żabińskie, potrzebne by były dane

z długoterminowego monitoringu bilansu wodnego, który nie został wykonany w ramach badań przeprowadzonych w projekcie Climpol.

Potencjalny wpływ wód podziemnych byłby uzależniony od jego wpływu na całkowitą sumę wody zasilającej jezioro Żabińskie. Jeżeli ilość wody podziemnej zasilającej jezioro jest stabilna, to jego względna proporcja w całkowitym budżecie wody wzrosłaby w sytuacji, gdy zmniejszyłaby się ilość wody dopływającej do jeziora z wód powierzchniowych i opadu. Ponieważ wody podziemne mogą w znacznym stopniu różnić się składem izotopowym od składu izotopowego wody powierzchniowej i opadu, mogłyby wywierać istotny wpływ na skład izotopowy wody jeziornej.

Wysoka jest korelacja pomiędzy $\delta^{18}\text{O}$ w wodzie powierzchniowej jeziora Żabińskiego a $\delta^{18}\text{O}$ w opadzie atmosferycznym ($r=0,65$; Tab. 5.2). Świadczy ona o tym, że opad atmosferyczny wnosi jednak decydujący wkład do bilansu wodnego jeziora Żabińskiego.

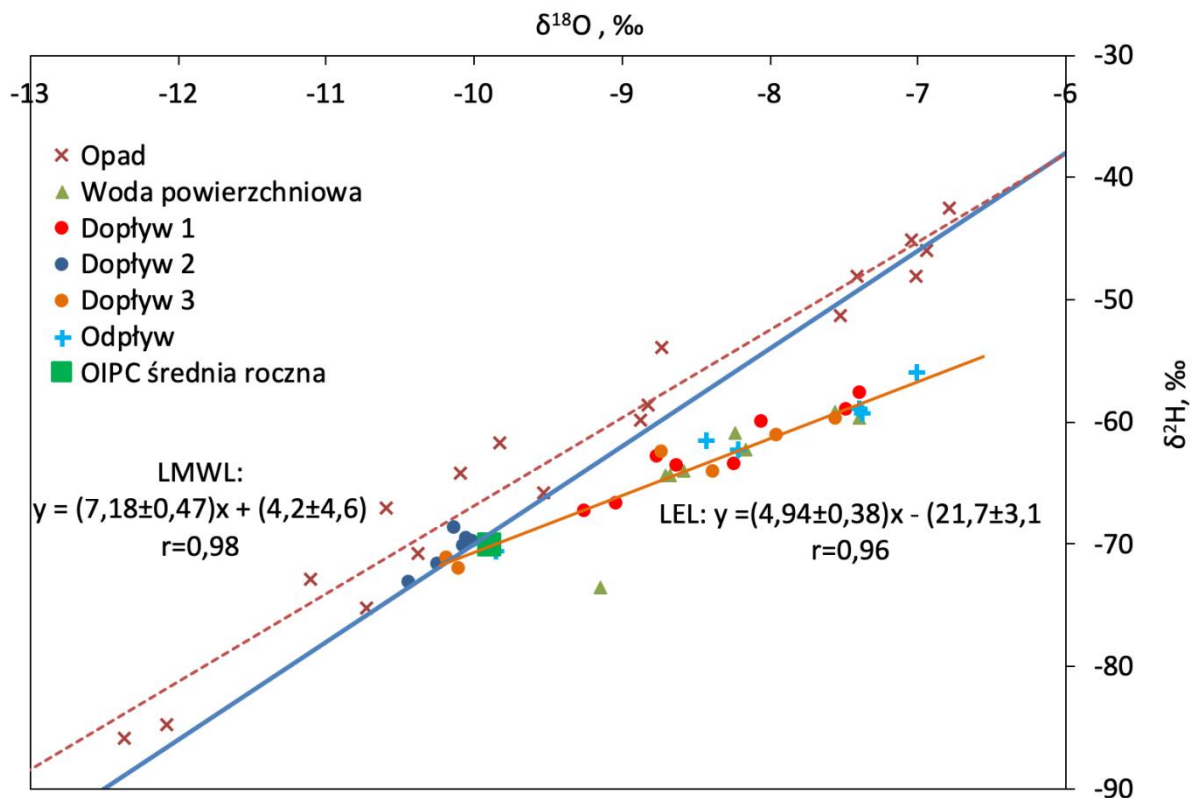
Lokalna Linia Wody Opadowej oraz Lokalna Linia Parowania

W celu identyfikacji głównego źródła wody zasilającej jezioro Żabińskie, jak również określenia wpływu procesu parowania na skład izotopowy wody, wykreśliłam zależność pomiędzy $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ w poszczególnych źródłach wody i porównałam ją z Globalną Linia Wody Opadowej (ang. GMWL, Rys. 5.3). Lokalna Linia Wody Opadowej (ang. LMWL) wykazała liniową zmienność o równaniu $\delta^2\text{H} = (7,18 \pm 0,47) \delta^{18}\text{O} + (4,2 \pm 4,6)$. Współczynniki prostej oraz ich niepewności wyznaczyłam metodą regresji liniowej. Zaobserwowane odchylenie LMWL względem GMWL (współczynnik nachylenia 8,0) nie jest statystycznie istotne.

Próbki wody z dopływów D1 i D3, odpływu oraz powierzchni jeziora (Lokalna Linia Parowania – ang. LEL) znajdowały się poniżej GMWL i ułożone były wzdłuż linii prostej o współczynniku kierunkowym 4,94 oraz niepewności wynikającej z regresji liniowej wynoszącej 0,38 [$\delta^2\text{H} = (4,94 \pm 0,38) \delta^{18}\text{O} - (21,7 \pm 3,1)$]. Takie ułożenie punktów pomiarowych wyraźnie sugeruje, że skład izotopowy wody modyfikowany jest przez proces parowania, w wyniku którego woda zubażana jest w lekkie izotopy tlenu w stosunku do wody deszczowej reprezentowanej przez GMWL (porównaj Rys. 1.8). Wartość współczynnika nachylenia LEL, wynosząca 4,94, jest charakterystyczna dla jezior przepływowych dla badanej szerokości geograficznej (Gibson i in. 2016). Dla porównania współczynnik nachylenia LEL

zaobserwowany przez Jones i in. (2016) dla jezior położonych w środkowo-wschodniej Wielkiej Brytanii wynosi 5,47.

Zależność pomiędzy $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ w wodzie z dopływu D2 wykazywała zgodność z GMWL. Potwierdza to tezę, że źródłem wody w dopływie D2 jest opad. Zastanawiający jest jednak brak sezonowości zmian $\delta^{18}\text{O}$ w dopływie D2, która widoczna jest w wodzie opadowej (Rys. 5.3 a i b). Dopływ D2 może być niewielkim dopływem płytkiej wody gruntowej dobrze wymieszanej w ciągu roku z wodą pochodzącą z opadu atmosferycznego. W następstwie opadu atmosferycznego w ciągu dni deszczowych dopływ D2 mógł być aktywowany przez lokalne warunki hydrologiczne.



Rys. 5.3. Zależność pomiędzy $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ w próbkach wody zebranych w 2013 i 2014 roku. Linia ciągła niebieska: GMWL, pomarańczowa: LEL, przerywana: LMWL.

Sezonowe zmiany w kolumnie wody

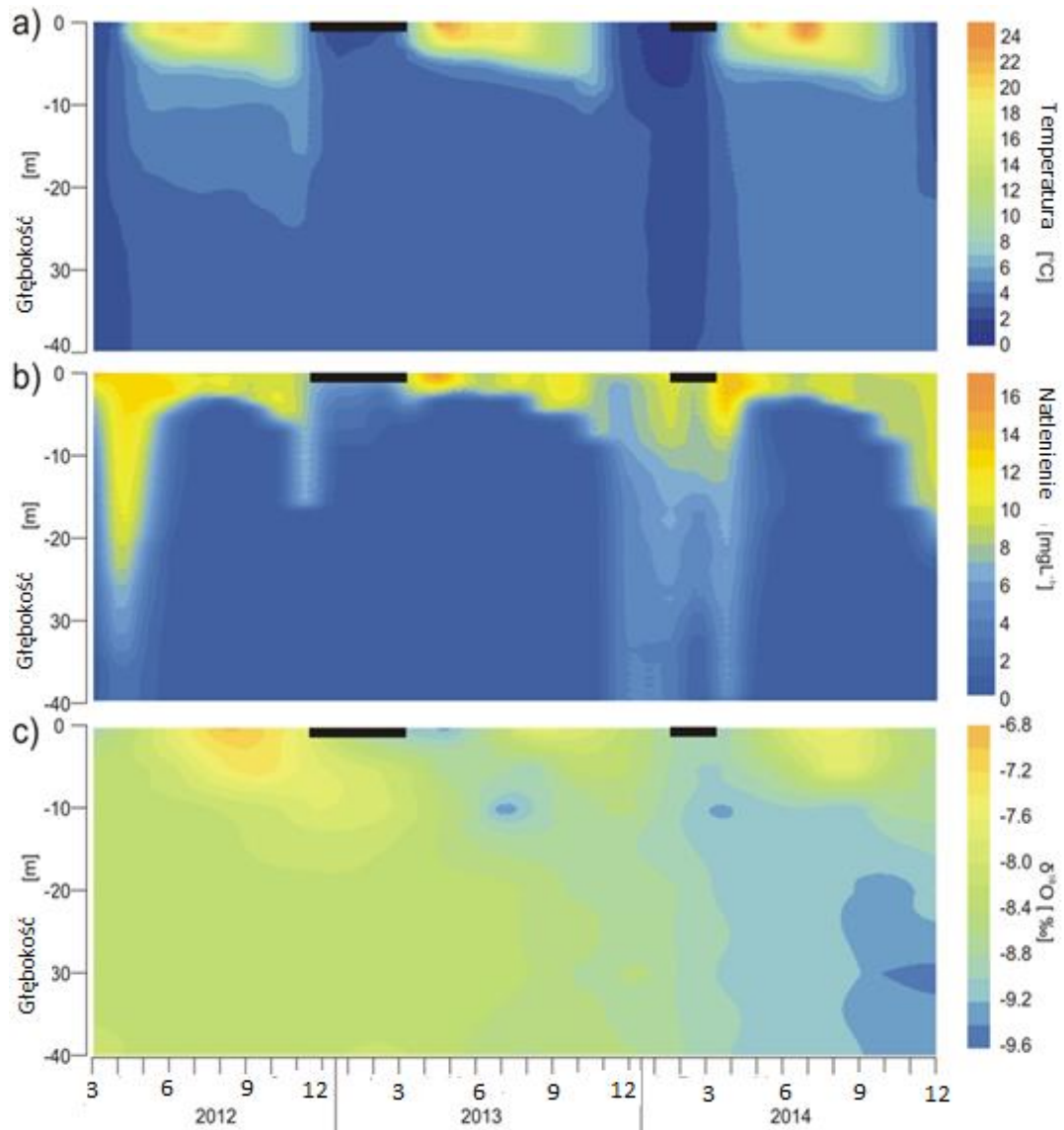
Limnologiczne pomiary temperatury i natlenienia w kolumnie wody jeziora Żabińskiego służyły określeniu stopnia mieszania się wody w jeziorze w ciągu roku. Większość jezior w regionach klimatu umiarkowanego, dzięki kombinacji nagrzewania słonecznego i mieszania się warstw przypowierzchniowych na skutek działania wiatru, charakteryzuje się na przemian występującą stratyfikacją i całkowitym mieszaniem. Zestawienie danych limnologicznych ze zmianą składu izotopowego w kolumnie wody przedstawia Rys. 5.4. Najwyższe temperatury wody powierzchniowej występują latem (czerwiec, lipiec, sierpień).

Stratyfikację kolumny wodnej przedstawiono na Rys. 5.4 b jako rozkład tlenu w kolumnie wodnej. Najbardziej intensywne mieszanie występowało na początku wiosny 2012 roku i sięgało do 25 m pod powierzchnię wody. Następnie, w maju 2012 roku rozpoczęła się letnia stratyfikacja, która trwała do listopada. Od listopada 2012 do lutego 2013 nie występowało mieszanie wody z powodu zalegającej na powierzchni jeziora pokrywy lodowej. Warstwa lodu stopiła się pod koniec marca 2013 rozpoczynając letnią stratyfikację, która trwała do października 2013. Pomiędzy 2012 a 2013 rokiem widać wyraźną różnicę w zasięgu mieszania się wody. W 2012 roku woda wymieszała się na wszystkich głębokościach, podczas gdy w 2013 nie zaobserwowaliśmy mieszania na głębokościach poniżej 10 m (Bonk i in. 2015). Brak mieszania, a w konsekwencji brak wymiany pomiędzy ciężkimi izotopami na powierzchni jeziora z lekkimi izotopami z większych głębokości, poskutkowało spadkiem wartości $\delta^{18}\text{O}$ między początkiem a końcem okresu monitoringu o ok. 1 ‰. Spadek ten mógł być również spowodowany dopływem wody o niższej wartości $\delta^{18}\text{O}$ niż woda jeziorze. Inną jeszcze przyczyną mogła być zmiana w bilansie wodnym jeziora Żabińskiego. Całkowita suma opadów kolejno w latach 2012-2013-2014 zmniejszyła się (Rys. 5.1 a), przez co zmniejszyła się ilość wody napływającej bezpośrednio z opadów oraz napływu powierzchniowego, a wzrósł potencjalny wpływ wody podziemnej.

Wartość $\delta^{18}\text{O}$ wody jeziornej zmieniała się wraz z głębokością od -9,95 ‰ (na głębokości 10 m, czerwiec 2013) do -6,64 ‰ (na głębokości 1 m, sierpień 2012; Rys. 5.4 c). Największa zmienność $\delta^{18}\text{O}$ z głębokością wystąpiła dla głębokości 0-10 m.

W wynikach pomiarów $\delta^{18}\text{O}$ w kolumnie wody widoczna jest ich sezonowa zmienność (lato-zima). Największy wpływ na skład izotopowy tlenu w wodzie powierzchniowej miała wartość $\delta^{18}\text{O}$ w opadzie, który był największy latem i zasilał wodę jeziorną w ciężkie izotopy tlenu. W sezonie letnim, gdy opad atmosferyczny spadał na nagrzaną powierzchnię jeziora, woda

zawierająca lżejsze izotopy tlenu były łatwiej odparowywane niż ta zawierająca ciężkie, przez co woda jeziorna była dodatkowo zubażana o lekkie izotopy tlenu. Zimą, kiedy opady były ograniczone, a parowanie nie występowało z powodu niższych temperatur i obecności pokrywy lodowej, woda powierzchniowa miała niższą wartość $\delta^{18}\text{O}$, co oznacza, że była ona izotopowo lżejsza od wody na większej głębokości. Podobna sezonowa zmienność została zauważona dla sieci jezior w Niemczech (Braig i in. 2010).



Rys. 5.4. Temperatura (a), koncentracja tlenu (b) i $\delta^{18}\text{O}$ (c) w kolumnie wody od marca 2012 do grudnia 2014.

Poziome czarne linie oznaczają czas występowania pokrywy lodowej (Ustrzycka i in. 2017).

Zaleganie pokrywy lodowej na powierzchni jeziora Żabińskiego obserwowano od października 2012 r. do kwietnia 2013 r. (Bonk i in. 2015) oraz od lutego do marca 2014 r. Jej roztopienie wraz ze skumulowaną warstwą śniegu zasilalo wodę powierzchniową w lekkie izotopy tlenu, co skutkowało spadkiem wartości $\delta^{18}\text{O}$ (Rys. 5.4 c).

Osad z pułapek sedymentacyjnych

Dla jeziora Żabińskiego wartości indeksu saturacji (SI) zmieniają się od 0,39 we wrześniu do 1,10 w lipcu. Korzystne warunki dla strącania kalcytu w kolumnie wody występowały od lutego do lipca 2014 roku (Rys. 5.2 e), następnie w sierpniu pogorszyły się, po czym aż do końca roku wykazywały tendencję wzrostową.

Dobre warunki do wytrącania węglanu w zimie i wczesną wiosną mogą być zaskakujące. Zjawisko to mogło być spowodowane magazynowaniem wody powierzchniowej zubożonej w CO_2 po sezonie letnim. Zazwyczaj w zimie wartość SI maleje z powodu wzbogacenia wody w hipolimnionie o dwutlenek węgla pochodzący z rozkładu materii organicznej przepływającej przez kolumnę wody. Woda ta jest zazwyczaj redystrybuowana w kolumnie wody na skutek mieszania, jednakże w przypadku, gdy mieszanie jest niecałkowite, redystrybucja CO_2 jest słabsza. Wyjaśnienia niezwykłych jak na porę zimową wartości SI można również szukać w metodzie zbierania materiału do badań. Osad oraz opad atmosferyczny zbierany był w sposób ciągły w ciągu miesiąca, natomiast próbki wody z powierzchni jeziora zbierano raz w miesiącu w danym dniu. Na skład izotopowy wody powierzchniowej mogły mieć wpływ jednorazowe, klimatyczne wydarzenia o zróżnicowanym składzie izotopowym (Muller i in. 2015). Przykładem mogą być intensywne, krótkie deszcze lub intensywne parowanie w bardzo gorący dzień. Takie zjawiska mogą powodować zakłócenia, które uśredniane są w próbkach zbieranych przez dłuższy czas.

Zmiana koncentracji izotopów stabilnych tlenu i węgla uzyskanych z próbek zebranych w pułapkach sedymentacyjnych ($\delta^{18}\text{O}_{\text{węglan}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{węglan}}$) zebranych z miesięczną rozdzielczością w 2014 roku przedstawiona została na Rys. 5.2 d. Wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{węglan}}$ zmieniały się od -13,24 ‰ (marzec) do -8,35 ‰ (wrzesień), natomiast wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{węglan}}$ zmieniły się w zakresie od -14,29 ‰ (grudzień) do -9,17 ‰ (wrzesień). Zmienność $\delta^{18}\text{O}_{\text{węglan}}$ i $\delta^{13}\text{C}_{\text{węglan}}$ również odzwierciedla zmiany temperatury powietrza, która zależy od warunków klimatycznych w regionie.

Przy analizie statystycznej nie uwzględniłam próbki osadu pozyskanej w marcu 2014 r. Reprezentuje ona materiał z okresu zimowego, kiedy na jeziorze występowała pokrywa lodowa. Osad jest najprawdopodobniej redeponowany, z tego powodu może nie zawierać wyraźnego sygnału klimatycznego.

Do obliczenia wartości współczynników korelacji wykorzystałam oprogramowanie Origin.Pro 8.5. Do określenia istotności korelacji wykorzystany został dwustronny test statystyki t-Studenta o współczynniku istotności $\alpha = 0,05$, który jest jednym z narzędzi oprogramowania Origin.

Wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{węglan}}$ z materiału zebranego w pułapkach sedymentacyjnych w 2014 roku wykazały statystycznie istotną korelację z $\delta^{18}\text{O}$ w opadzie atmosferycznym ($r=0,83$; Tab. 5.2) a także ze średnią miesięczną temperaturą powietrza ($r=0,72$; Tab. 5.2).

Zaobserwowałam statystycznie istotne korelację pomiędzy wartościami $\delta^{18}\text{O}$ w wodzie powierzchniowej i temperaturą powietrza ($r=0,77$; Tab. 5.2) oraz pomiędzy $\delta^{18}\text{O}_{\text{węglan}}$ a średnią miesięczną temperaturą powietrza ($r=0,72$; Tab. 5.2).

	$\delta^{18}\text{O}$ opad	$\delta^{18}\text{O}$ woda powierzchniowa	$\delta^{18}\text{O}$ węglan z pułapek sedymentacyjnych
Średnia miesięczna temperatura powietrza	0,87 (p<0,001) n=11	0,77 (p<0,001) n=11	0,72 (p<0,001) n=8
$\delta^{18}\text{O}$ opad	–	0,65 (p<0,001) n=11	0,83 (p<0,001) n=8
$\delta^{18}\text{O}$ woda powierzchniowa	–	–	0,47 (p<0,399) n=8
$\delta^{13}\text{C}$ węglan z pułapek sedymentacyjnych	–	–	0,11 (p<0,308) n=9

Tab. 5.2. Współczynniki korelacji dla średniej miesięcznej temperatury powietrza, składu izotopowego tlenu w opadzie, wodzie powierzchniowej oraz składu izotopowego węgla w węglanie zdeponowanym w pułapkach sedymentacyjnych. Statystycznie istotne korelacje zostały wyróżnione pogrubioną czcionką; n – ilość próbek; p – prawdopodobieństwo testowe.

Wyniki te sugerują, że czynniki klimatyczne wywierają istotny wpływ na sygnał izotopowy obecny w węglanie osadu jeziornego. Istotna korelacja pomiędzy $\delta^{18}\text{O}_{\text{węglan}}$ a $\delta^{18}\text{O}$ w opadzie sugerowała równie wysoką, a nawet wyższą, korelację pomiędzy składem izotopowym osadu

a składem izotopowym wody powierzchniowej. Tym bardziej, że skład izotopowy wody powierzchniowej, w której strącany jest węglan, ulega modyfikacji na skutek parowania. Zaskakujący jest zatem brak korelacji pomiędzy $\delta^{18}\text{O}_{\text{węglan}}$ a $\delta^{18}\text{O}$ w wodzie powierzchniowej ($r=0,47$; Tab. 5.2). Wy tłumaczenia należy szukać w różnych metodach poboru materiału do badań. Wodę powierzchniową pobierano raz w miesiącu, natomiast opad i osad zbierane były w sposób ciągły. W efekcie wyznaczone zostały wartości składu izotopowego wody powierzchniowej w dniu poboru, natomiast $\delta^{18}\text{O}_{\text{węglan}}$ i $\delta^{18}\text{O}$ wody opadowej reprezentują średnie miesięczne.

W wielu publikacjach podkreślony jest istotny wpływ procesy parowania na skład izotopowy tlenu oraz węgla w osadzie, a w konsekwencji wysoka korelacja pomiędzy nimi. W większości publikacji węgiel i tlen wykazują podobną odpowiedź na proces parowania. Zjawisko to zaobserwowano w jeziorach (Talbot 1990, Horton i in. 2016), a także w glebach (Cerling 1993), jaskiniach (Mickler i in. 2006, Dreybrodt 2014) i w warunkach laboratoryjnych (Horton i in. 2016). Silna, pozytywna korelacja między wartościami $\delta^{18}\text{O}_{\text{węglan}}$ i $\delta^{13}\text{C}_{\text{węglan}}$ jest związana z jeziorami o długim czasie magazynowania wody oraz zamkniętymi jeziorami, dla których proces parowania ma główny wpływ na tę tendencję korelacyjną. Moje badania nie wykazały istotnej korelacji pomiędzy $\delta^{18}\text{O}_{\text{węglan}}$ i $\delta^{13}\text{C}_{\text{węglan}}$ ($r=0,11$; Tab.5.2), podobnie jak trzynaście z pięćdziesięciu jezior opisanych przez Horton i in. (2016). Jezioro Żabińskie jest jeziorem przepływowym, a dla takich jezior (jak zauważył Talbot 1990) związek pomiędzy $\delta^{18}\text{O}_{\text{węglan}}$ i $\delta^{13}\text{C}_{\text{węglan}}$ jest słaby.

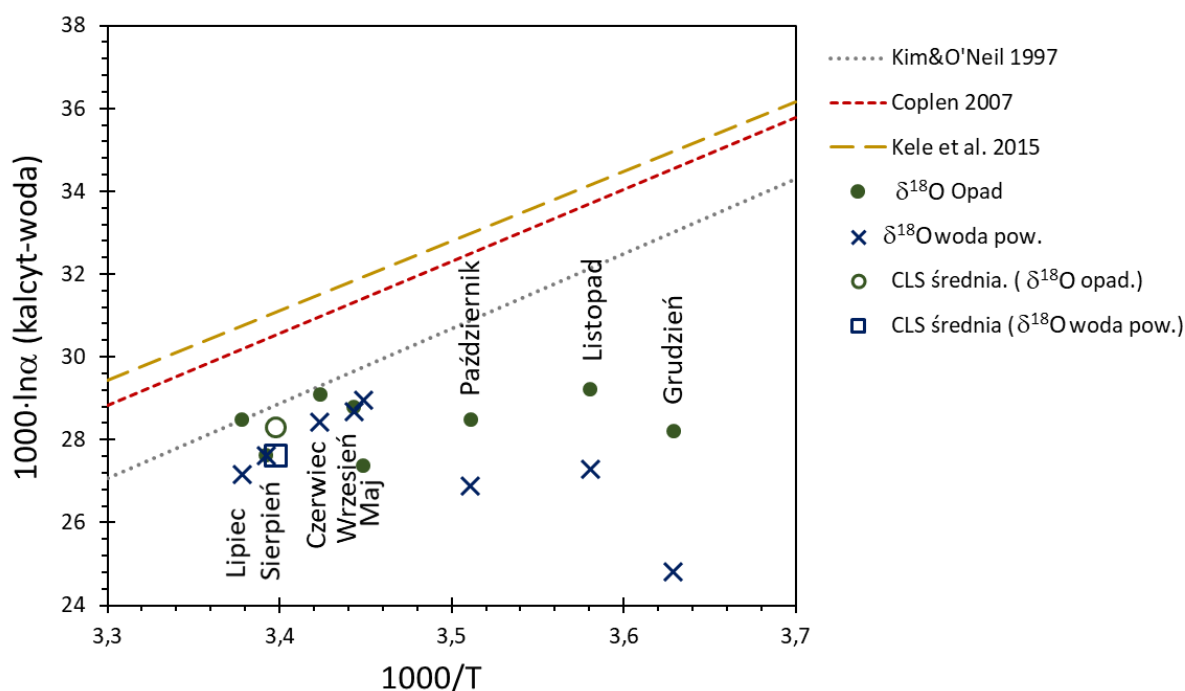
Współczynnik frakcjonowania izotopów tlenu w procesie strącania węglanów

Współczynnik frakcjonowania izotopowego tlenu α jest funkcją temperatury wody i może być stosowany do szacowania temperatury wytrącania kalcytu. Wartości α dla danych z roku 2014 obliczyłam na podstawie $\delta^{18}\text{O}$ w opadzie lub w wodzie powierzchniowej i $\delta^{18}\text{O}_{\text{węglan}}$. Współczynniki zostały porównane z danymi opublikowanymi przez Kim i O'Neil (1997) Coplen (2007) oraz Kele i in. (2015) na Rys. 5.5.

Wyniki zaobserwowane dla średniego ważonego strumienia CaCO_3 w miesiącach czerwiec-lipiec-sierpień (CLS), sugerują, że w miesiącach letnich proces strącania się węglanu przebiega w warunkach zbliżonych do równowagowych. Ponadto sugerują, że równanie zaproponowane przez Kim i O'Neila (1997) najlepiej opisuje temperaturowe frakcjonowanie izotopowe tlenu

podczas strącania się węglanu, co pokrywa się z wnioskiem opisanym przez Różańskiego i in. (2010).

W miesiącach jesienno-zimowych zaobserwowałam znaczne oddalenie punktów od linii równowagowej na Rys. 5.5. W tym okresie warunki dla strącania węglanów były niekorzystne (Rys. 5.2 e), a dodatkowo występowało wzmożone mieszanie wody (Rys. 5.4). Wnioskuje zatem, że węglan zdeponowany w pułapkach sedimentacyjnych był redeponowany.



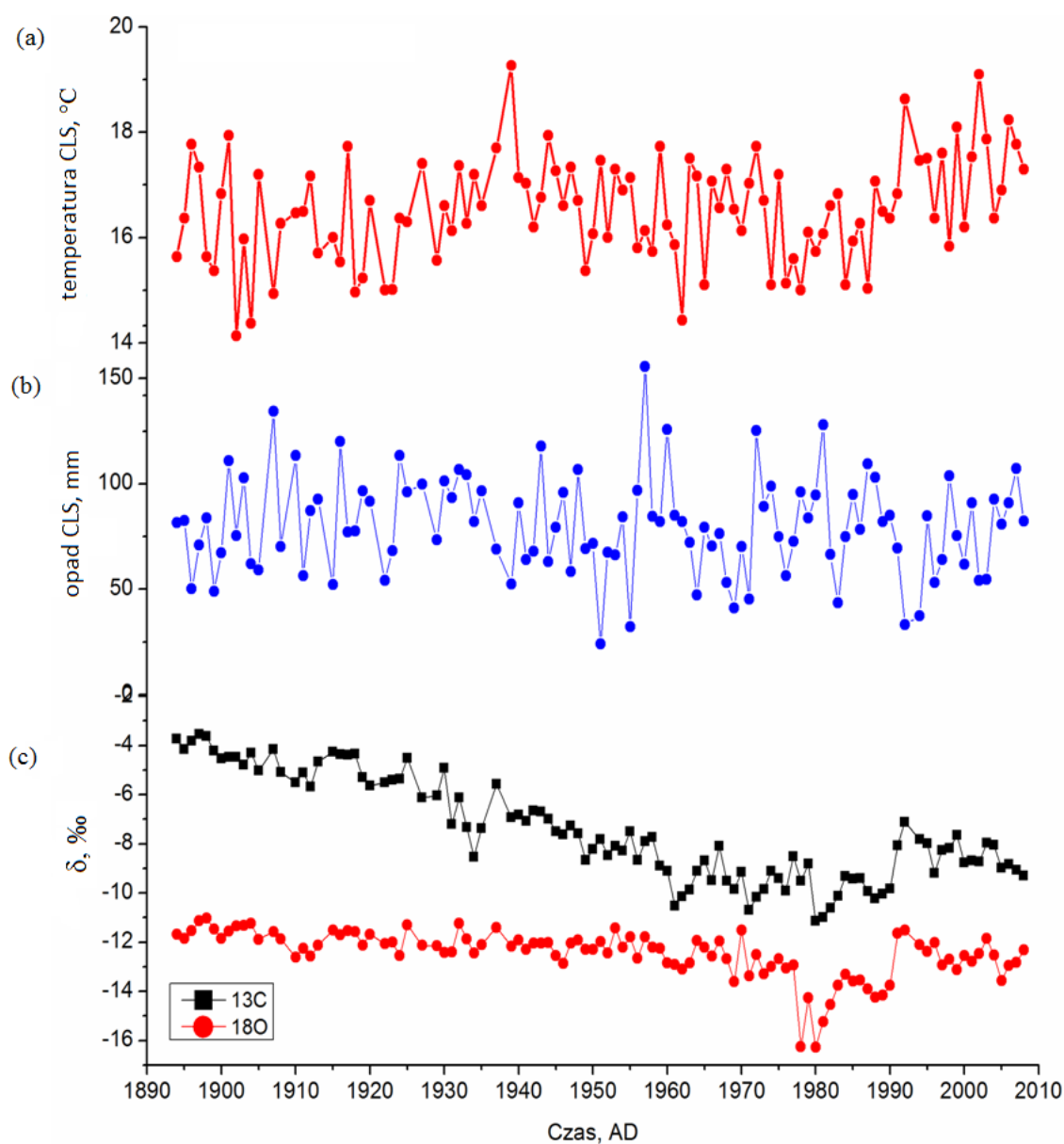
Rys. 5.5. Temperaturowa zależność pomiędzy współczynnikiem frakcjonowania izotopowego tlenu między wodą a węglanem w porównaniu z równaniami literaturowymi. Każda wartość $\delta^{18}\text{O}$ opadów (kółka) lub wody powierzchniowej (krzyżyki) została przyjęta do obliczenia współczynnika frakcjonowania.

5.2 Zmiany temperatury, opadu i składu izotopowego węglanów w latach 1894-2008 (okres kalibracyjny)

Przeprowadzony w latach 2012-2014 monitoring zmian składu izotopowego wybranych elementów ekosystemu jeziora Żabińskiego pokazał, że węglan strącany jest w jeziorze w warunkach zbliżonych do równowagowych w miesiącach letnich (czerwiec, lipiec i sierpień). Również skład izotopowy węglanu strąconego w tym okresie odzwierciedla skład izotopowy opadu atmosferycznego oraz zmiany w ilości opadu oraz zmiany temperatury

powietrza. Z tego powodu do próby rekonstrukcji zmian parametrów klimatycznych (temperatura powietrza oraz ilość opadu) przyjąłam dane meteorologiczne dla miesięcy letnich (CLS) w formie trzymiesięcznej średniej temperatury powietrza oraz trzymiesięcznej średniej sumy opadów. Jako okres kalibracyjny został przyjęty przedział czasu od 1894 do 2008 AD, ponieważ dla tego okresu dysponowałam danymi meteorologicznymi oraz osadem jeziornym wyselekcjonowanym z roczną rozdzielczością.

Średnie wartości temperatury powietrza, ilości opadu atmosferycznego oraz wartości pomiarów $\delta^{13}\text{C}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$ w węglanach dla okresu kalibracyjnego przedstawia Rys. 5.6.



Rys. 5.6. Zmiany średniej temperatury powietrza (CLS) (a), średniej sumy opadów (b) w miesiącach letnich (CLS) oraz składu izotopowego tlenu i węgla we frakcji węglanowej osadu jeziornego (c) w okresie kalibracyjnym (1894-2008 AD).

Najniższa średnia temperatura CLS wynosiła 14,13 °C (1902 r.), natomiast najwyższa 19,27 °C (1939 r.) Minimalny opad atmosferyczny odnotowano w 1951 roku, wynosił 24 mm, najwyższy natomiast w 1957 roku i wynosił 155,7 mm. Zaskakujący okazał się brak korelacji pomiędzy opadem a temperaturą dla całego analizowanego okresu ($r=0,24$; Tab. 5.3).

Wartości $\delta^{13}\text{C}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$ (Rys. c) zmieniają się w zakresie: od -11,13 ‰ (1980 r.) do -3,54 ‰ (1897 r.) dla węgla oraz od -16,28 ‰ (1980 r.) do -11,02 ‰ (1898 r.) dla tlenu. Dodatkowo można zauważyć, że zaledwie kilka punktów z okresu 1977-1989 ma wartości $\delta^{18}\text{O}$ poniżej -14 ‰. $\delta^{13}\text{C}$ wykazuje większą zmienność wartości niż $\delta^{18}\text{O}$. Pomiędzy latami 1897-1980 $\delta^{13}\text{C}$ wykazuje malejący trend wartości podczas gdy wartości $\delta^{18}\text{O}$ są stabilne w tym czasie, ze średnią -12,19 ‰ (z wyłączeniem okresu anomalii 1977-1989). Korelacje pomiędzy wyraźnie widocznymi minimami i maksimami $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ można zaobserwować w latach: 1934, 1938, 1961, 1980 i 1992.

Brak liniowej korelacji pomiędzy $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w latach 2012-2014 potwierdził przepływowy charakter jeziora Żabińskiego. Dla całego okresu kalibracyjnego występuje jednak statystycznie istotna korelacja pomiędzy $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ ($r=0,71$; Tab. 5.3). Brak korelacji zaobserwowałam dopiero w latach 1991-2008. Mogłoby to świadczyć o tym, że na przestrzeni lat jezioro Żabińskie zmieniło charakter z zamkniętego na przepływowy. W latach 1977-1989 zaznacza się ponadto okres stosunkowo dynamicznych zmian $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$, natomiast od roku 1991 widoczna jest wyraźna stabilizacja ich wartości. Być może w 1977 roku zmienił się układ hydrologiczny jeziora Żabińskiego.

Na wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ wywarła duży wpływ działalność człowieka. Od końca XIX wieku aż do 1930 roku na terenie zlewni jeziora Żabińskiego intensywnie rozwijana była działalność rolnicza (Wacnik 2009). W efekcie mogła zmienić się hydrologia jeziora Żabińskiego, a do jeziora mogły spływać nawozy o odmiennej delcie izotopowej tlenu od wody jeziornej. Okres II Wojny Światowej również odcisnął piętno zarówno na ograniczeniu działalności rolniczej na tym terenie, jak również na samym ukształtowaniu terenu. Widoczna na Rys. 5.6 c anomalia w wartościach $\delta^{13}\text{C}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$ pokrywa się z przypadającym na lata 1970-1985 rozwojem turystyki w okolicy jeziora Żabińskiego (Wacnik 2009).

Korelacja pomiędzy $\delta^{18}\text{O}$ w węglanie a średnią temperaturą powietrza w miesiącach letnich jest statystycznie nieistotna ($r=0,11$; Tab. 5.3). Również pomiędzy $\delta^{18}\text{O}$ w węglanie a średnią sumą opadów w miesiącach letnich nie występuje korelacja ($r=0,14$; Tab. 5.3). Z powodu braku korelacji pomiędzy $\delta^{18}\text{O}$ a średnią temperaturą powietrza, jak również średnią sumą opadów

w miesiącach letnich, podjęłam próby poszukiwania korelacji z rozdzielczością miesięczną (Tab. 5.4). Pomiedzy średnią temperaturą pojedynczych miesięcy a wartościami $\delta^{18}\text{O}$ nie występuje jednak statystycznie istotna korelacja. Najwyższą wartość współczynnika korelacji odnotowałam dla lipca ($r=0,18$). Dodatkowo można zauważyć, że dla wczesnej wiosny (luty-marzec) oraz późnej jesieni i zimy (z wykluczeniem stycznia) występuje ujemna korelacja pomiędzy średnią temperaturą powietrza a wartościami $\delta^{18}\text{O}$. Również dla średniej rocznej temperatury powietrza korelacja z $\delta^{18}\text{O}$ jest ujemna i wynosi $-0,15$.

	$\delta^{18}\text{O}$ węglan	Średnia suma opadów CLS
Średnia temperatura powietrza CLS	0,11 $p>0,05$ $n=106$	0,24 $p>0,05$ $n=106$
Średnia suma opadów CLS	0,14 $p>0,05$ $n=106$	—
$\delta^{18}\text{O}$ węglan	—	—
$\delta^{13}\text{C}$ węglan	0,71 $p<0,05$ $n=106$	—

Tab. 5.3. Współczynniki korelacji dla średniej temperatury powietrza, średniej sumy opadów oraz $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w węglanie dla okresu kalibracyjnego 1894-2008. Statystycznie istotne korelacje zostały wyróżnione pogrubioną czcionką; n – liczba próbek, p – prawdopodobieństwo testowe.

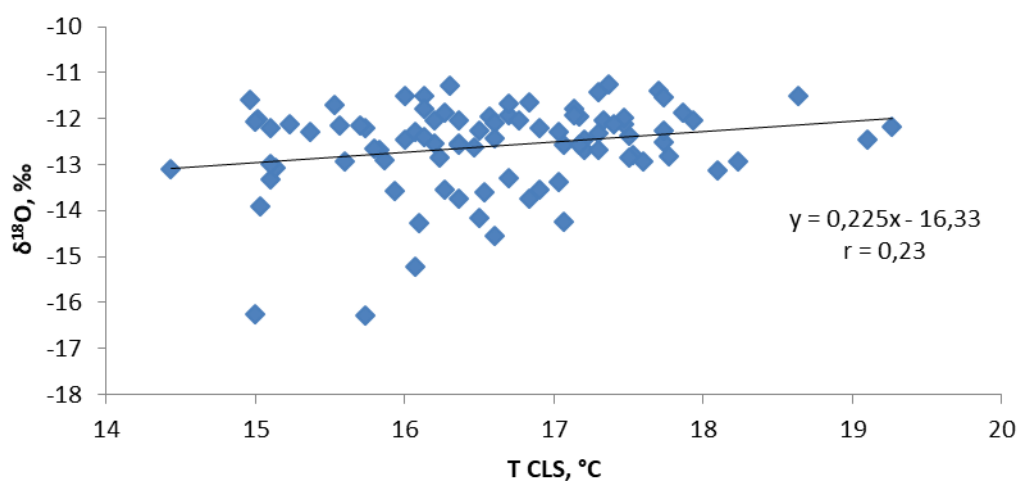
Podczas analizy zmienności wartości delty izotopowej tlenu zauważyłam, że w początkowym okresie kalibracyjnym (1894-1908) wartości $\delta^{18}\text{O}$ są bardzo stabilne i nie przekraczają wartości -12‰ , przy wyraźnej zmienności średniej temperatury powietrza (Rys. 5.6). Od 1910 roku zmienność $\delta^{18}\text{O}$ jest znacznie większa, przy porównywalnej do poprzedniego okresu zmienności temperatury. Stwierdziłam, że po pominięciu danych z okresu 1894-1908 wartość współczynnika korelacji wzrasta dwukrotnie ($r=0,23$ dla CLS oraz $0,26$ dla lipca) i staje się statystycznie istotna.

Miesiąc	r	n	p
styczeń	0,043	104	>0,05
luty	-0,011	104	>0,05
marzec	-0,052	104	>0,05
kwiecień	0,015	104	>0,05
maj	0,023	104	>0,05
czerwiec	0,010	104	>0,05
Miesiąc	r	n	p
lipiec	0,18	104	>0,05
sierpień	0,037	104	>0,05
wrzesień	0,0073	104	>0,05
październik	-0,16	104	>0,05
listopad	-0,095	104	>0,05
grudzień	-0,026	104	>0,05
cały rok	-0,15	104	>0,05

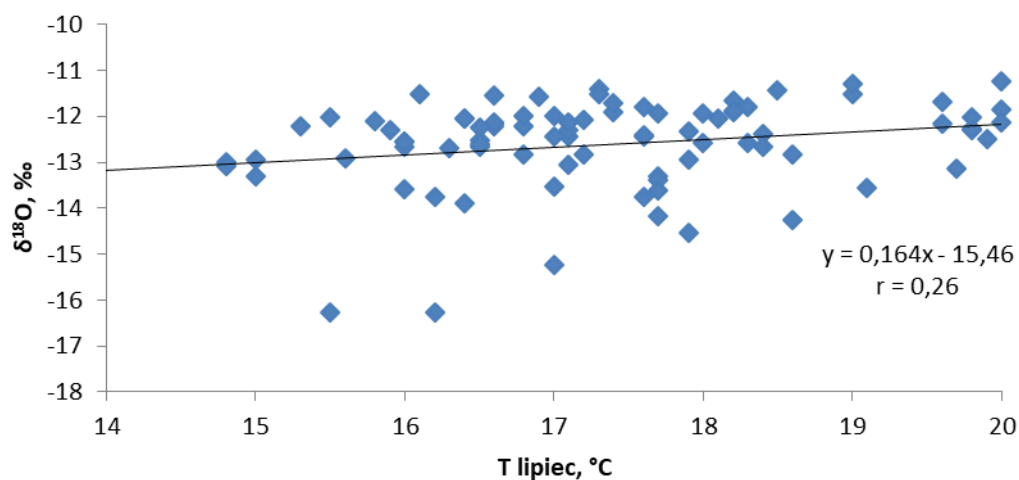
Tab. 5.4. Współczynniki korelacji r pomiędzy $\delta^{18}\text{O}$ a średnią temperaturą pojedynczych miesięcy oraz średnią roczną temperaturą powietrza dla okresu 1894-2008; n – liczba punktów pomiarowych, p – prawdopodobieństwo testowe.

5.3 Funkcja transferu na podstawie wyników liniowej korelacji Pearsona

Przeprowadzone badania izotopowe współczesnego środowiska jeziora Żabińskiego uwidoczniły statystycznie istotną korelację $\delta^{18}\text{O}$ w węglanie ze średnią trzymiesięczną temperaturą czerwca, lipca i sierpnia oraz średnią temperaturą lipca, kiedy to węgiel strącany jest w warunkach najbardziej zbliżonych do równowagowych. Statystycznie istotna korelacja wystąpiła między tymi wartościami dla danych z 1910-2008. Było to przesłanką do poszukiwań funkcji transferu, pozwalającej przeliczyć wartość $\delta^{18}\text{O}$ na wartość średniej temperatury miesięcy letnich (CLS) (Rys. 5.7) oraz temperatury występującej w lipcu (Rys. 5.8).



Rys. 5.7. Zależność pomiędzy $\delta^{18}\text{O}$ w osadzie a średnią temperaturą czerwca, lipca i sierpnia (CLS) z zaznaczonym trendem liniowym.



Rys. 5.8. Zależność pomiędzy $\delta^{18}\text{O}$ w osadzie a średnią temperaturą lipca z zaznaczonym trendem liniowym.

Do wyników pomiarów $\delta^{18}\text{O}$ zestawionych ze średnią wartością temperatury dopasowałam zależność liniową:

$$\delta^{18}\text{O} = (0,23 \pm 0,10)T - (16,3 \pm 1,7) \quad \text{dla CLS (Rys. 5.7)} \quad 5.1$$

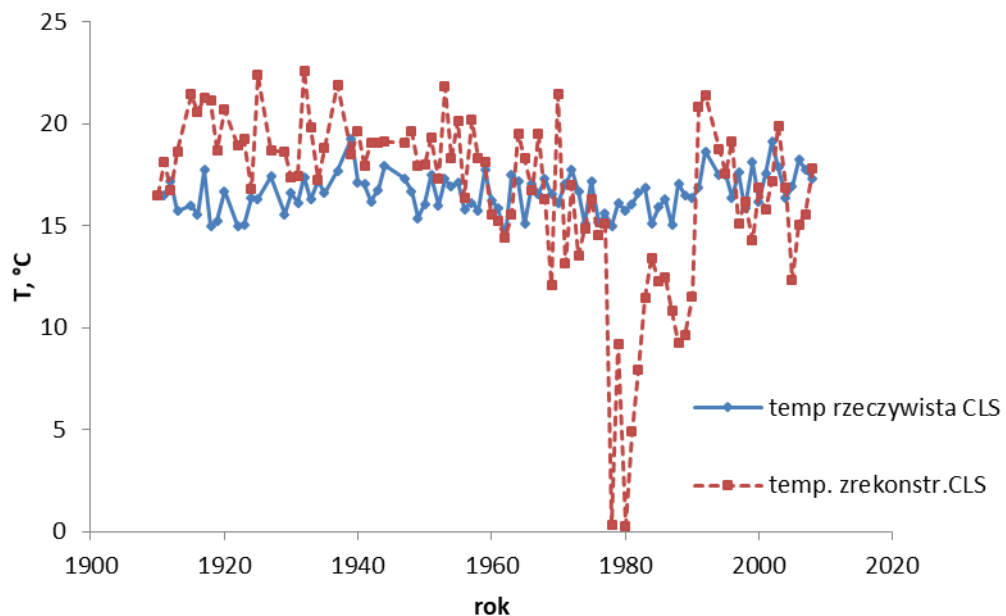
$$\delta^{18}\text{O} = (0,164 \pm 0,065)T - (15,5 \pm 1,1) \quad \text{dla lipca (Rys. 5.8)} \quad 5.2$$

Na podstawie powyższych równań wyznaczyłam funkcję transferu kolejno do wyznaczenia temperatury CLS (5.3) oraz lipca (5.4):

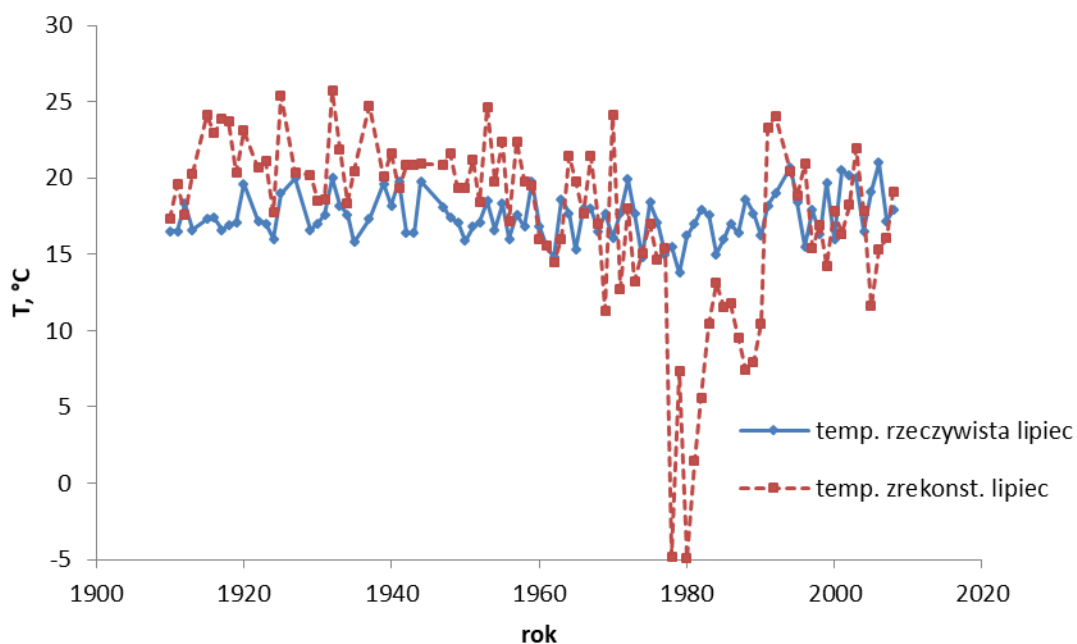
$$T_{CLS} = \frac{\delta^{18}\text{O} + 16,3}{0,23} \quad 5.3$$

$$T_L = \frac{\delta^{18}\text{O} + 15,5}{0,164} \quad 5.4$$

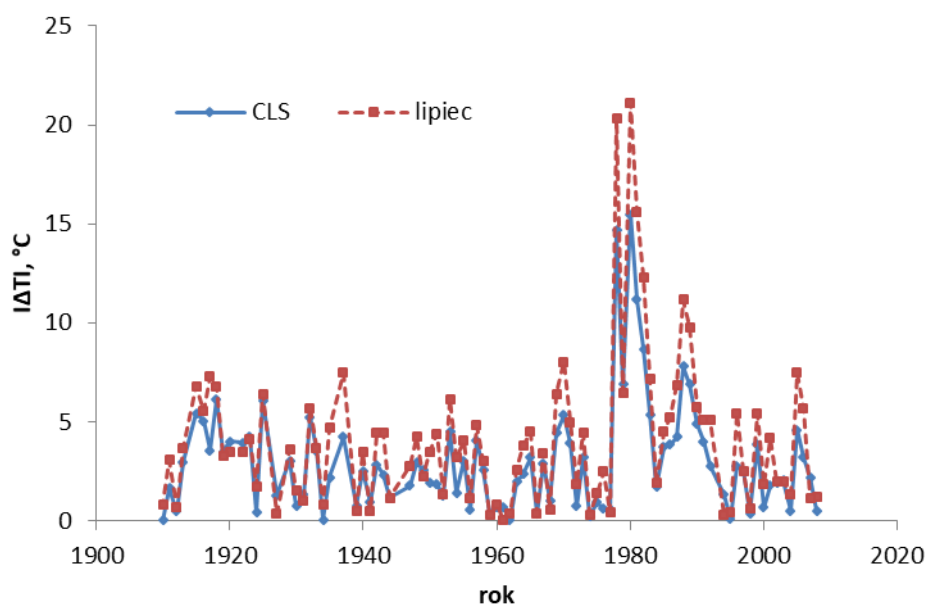
Wyniki rekonstrukcji temperatury CLS oraz lipca przedstawiają kolejno Rys. 5.9 i Rys. 5.10.



Rys. 5.9. Rekonstrukcja zmian średniej temperatury czerwca, lipca i sierpnia w latach 1910-2008. Niebieskie punkty oznaczają rzeczywistą temperaturę natomiast czerwone temperaturę zrekonstruowaną.



Rys. 5.10. Rekonstrukcja zmian średniej temperatury lipca w latach 1910-2008. Niebieskie punkty oznaczają rzeczywistą temperaturę natomiast czerwone temperaturę zrekonstruowaną.



Rys. 5.11. Wartość bezwzględna różnicy pomiędzy temperaturą rzeczywistą a zrekonstruowaną. Niebieskie punkty odpowiadają różnicy temperatury CLS natomiast czerwone różnicy temperatury lipca.

Wartości temperatury zrekonstruowanej CLS zmieniają się od 0,26 °C (1980 rok) do 22,6 °C (1932 rok) ze średnią wartością 16,6 °C. Funkcja transferu pozwoliła najlepiej zrekonstruować

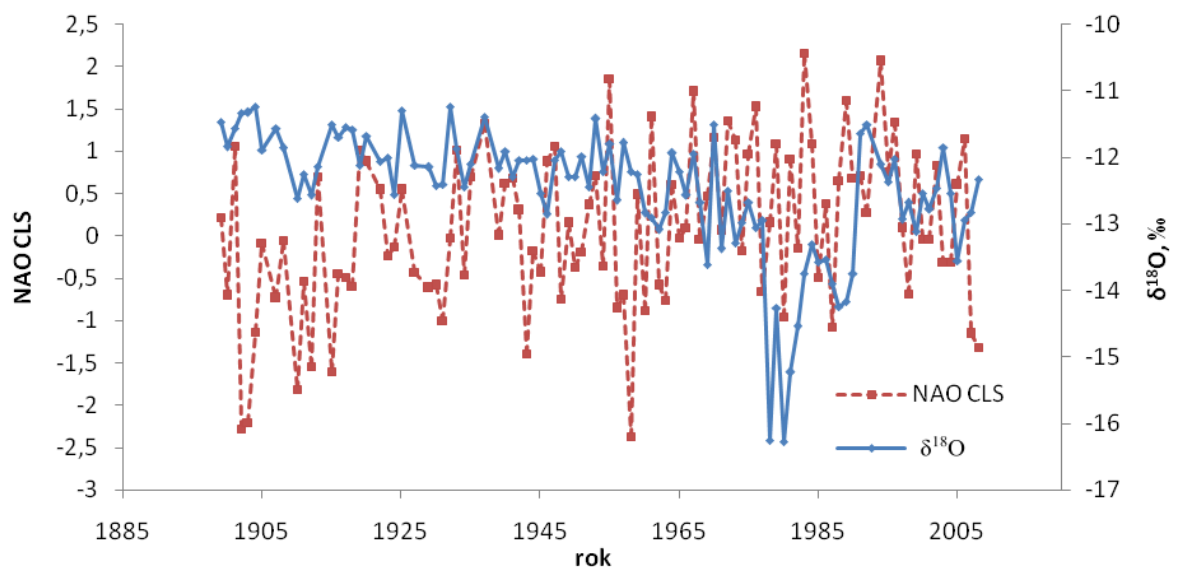
temperatury CLS w latach: 1910, 1912, 1924, 1930, 1934, 1939, 1956, 1959-1962, 1966, 1972, 1974-1977, 1995, 1998, 2000, 2004 i 2008, dla których wartość bezwzględna różnicy pomiędzy temperaturą rzeczywistą a zrekonstruowaną jest mniejsza od 1 °C (Rys. 5.9). Maksymalnie różnica ta wynosi 15,5 °C (1980 rok) natomiast minimalna 0,023 °C (1962 rok). Średnia wartość różnicy temperatury dla tej rekonstrukcji wynosi 3 °C.

Zrekonstruowana temperatura lipca osiąga wartość minimalną -4,92 °C (1980 rok) i maksymalną 25,7 °C (1932 rok) ze średnią wartością 17,47 °C. Można zauważyć, że zarówno dla rekonstrukcji temperatury CLS oraz lipca skrajne wartości występują w tych samych latach, co koresponduje z minimalną (1932 rok) i maksymalną (1980 rok) wartością $\delta^{18}\text{O}$ (Rys. 5.6). Różnica pomiędzy temperaturą rzeczywistą lipca a zrekonstruowaną jest mniejsza od 1 °C w latach: 1910, 1912, 1927, 1934, 1939, 1941, 1959-1962, 1966, 1968, 1974, 1977, 1994-1995, 1998 (Rys.5.10). Średnia wartość różnicy temperatury dla tej rekonstrukcji wynosi 4,08 °C. Obydwie funkcje transferu, z niewielkimi wyjątkami, najlepiej rekonstruuje temperaturę tych samych lat.

5.4 Korelacja $\delta^{18}\text{O}$ w osadzie zdeponowanym w jeziorze Żabińskim w latach 1899-2008 z indeksem NAO

Jednym z czynników kształtujących klimat środkowo-północnej części Polski jest oscylacja mas powietrza znad północnej części oceanu Atlantyckiego (NAO). Zmienność składu izotopowego tlenu w zestawieniu ze zmiennością średniej wartości indeksu NAO w miesiącach CLS przedstawia Rys. 5.12.

Dla całego analizowanego okresu nie jest widoczna statystycznie istotna korelacja pomiędzy $\delta^{18}\text{O}$ a indeksem NAO ($r=-0,12$, $n=101$, $p>0,05$). Zmienność indeksu NAO odzwierciedlona jest w zmienności $\delta^{18}\text{O}$ w latach: 1910-1912, 1931, 1934-1939, 1953, 1968, 1970, 1996.

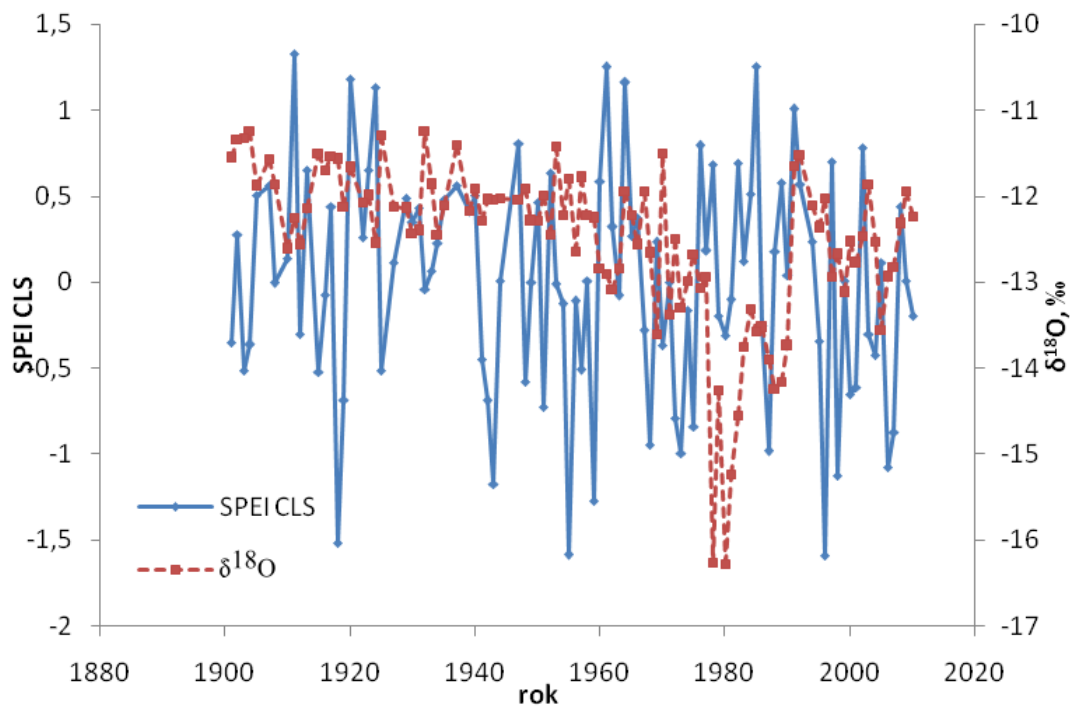


Rys. 5.12. Zmienność $\delta^{18}\text{O}$ (niebieskie punkty) oraz indeksu NAO (czerwone punkty) w latach 1899-2008.

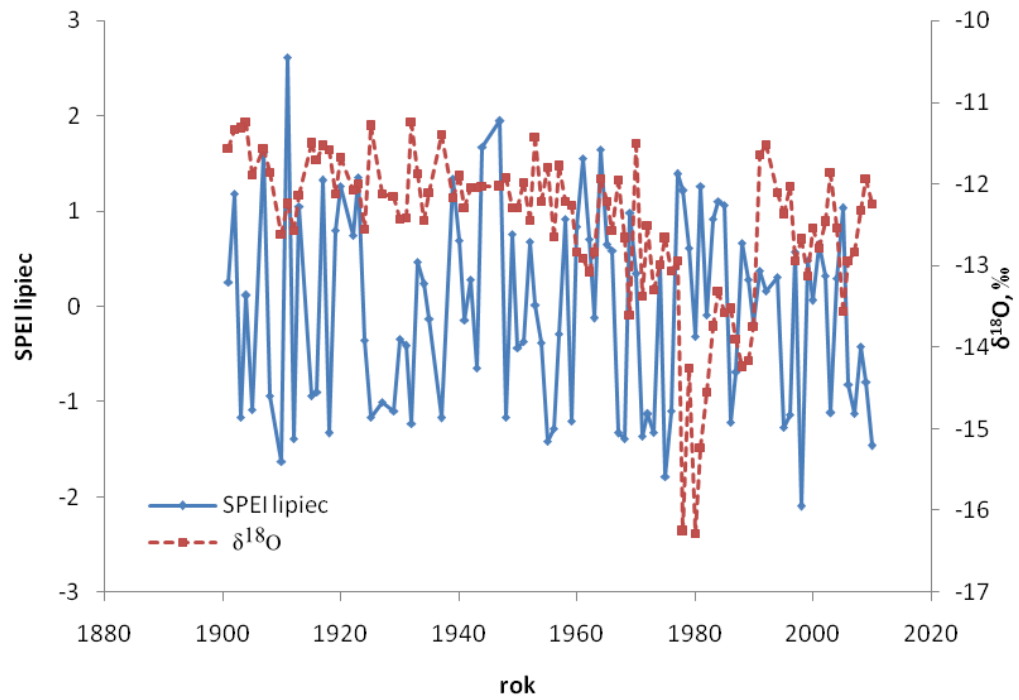
5.5 Korelacja $\delta^{18}\text{O}$ w osadzie zdeponowanym w jeziorze Żabińskim w latach 1901-2010 z parametrem SPEI

Wyniki porównania zmienności wartości $\delta^{18}\text{O}$ w osadzie zdeponowanym w jeziorze Żabińskim w latach 1901-2010 z średnią wartością parametru SPEI w miesiącach czerwiec-lipiec-sierpień oraz dla lipca przedstawiają kolejno Rys. 5.13 i Rys. 5.14.

Zmienność $\delta^{18}\text{O}$ nie odzwierciedla zmienności współczynnika SPEI zarówno dla średniej z miesięcy CLS jak również dla lipca. Współczynniki korelacji pomiędzy zmiennymi wynoszą kolejno $r=0,077$ (dla CLS) oraz $r=0,14$ (dla lipca) i są statystycznie nieistotne. Jest to kolejną przesłanką do przyjęcia wniosku, że wielkość opadu atmosferycznego nie wywiera istotnego wpływu na zmienność wartości $\delta^{18}\text{O}$ w osadzie zdeponowanym w jeziorze Żabińskim w okresie kalibracyjnym.



Rys. 5.13. Zmienność średniej wartości parametru SPEI w miesiącach czerwiec, lipiec i sierpień (niebieskie punkty) oraz $\delta^{18}\text{O}$ w osadzie zdeponowanym w jeziorze Żabińskim (czerwone punkty) w latach 1901-2010.



Rys. 5.14. Zmienność średniej wartości parametru SPEI w lipcu (niebieskie punkty) oraz $\delta^{18}\text{O}$ w osadzie zdeponowanej w jeziorze Żabińskim (czerwone punkty) w latach 1901-2010.

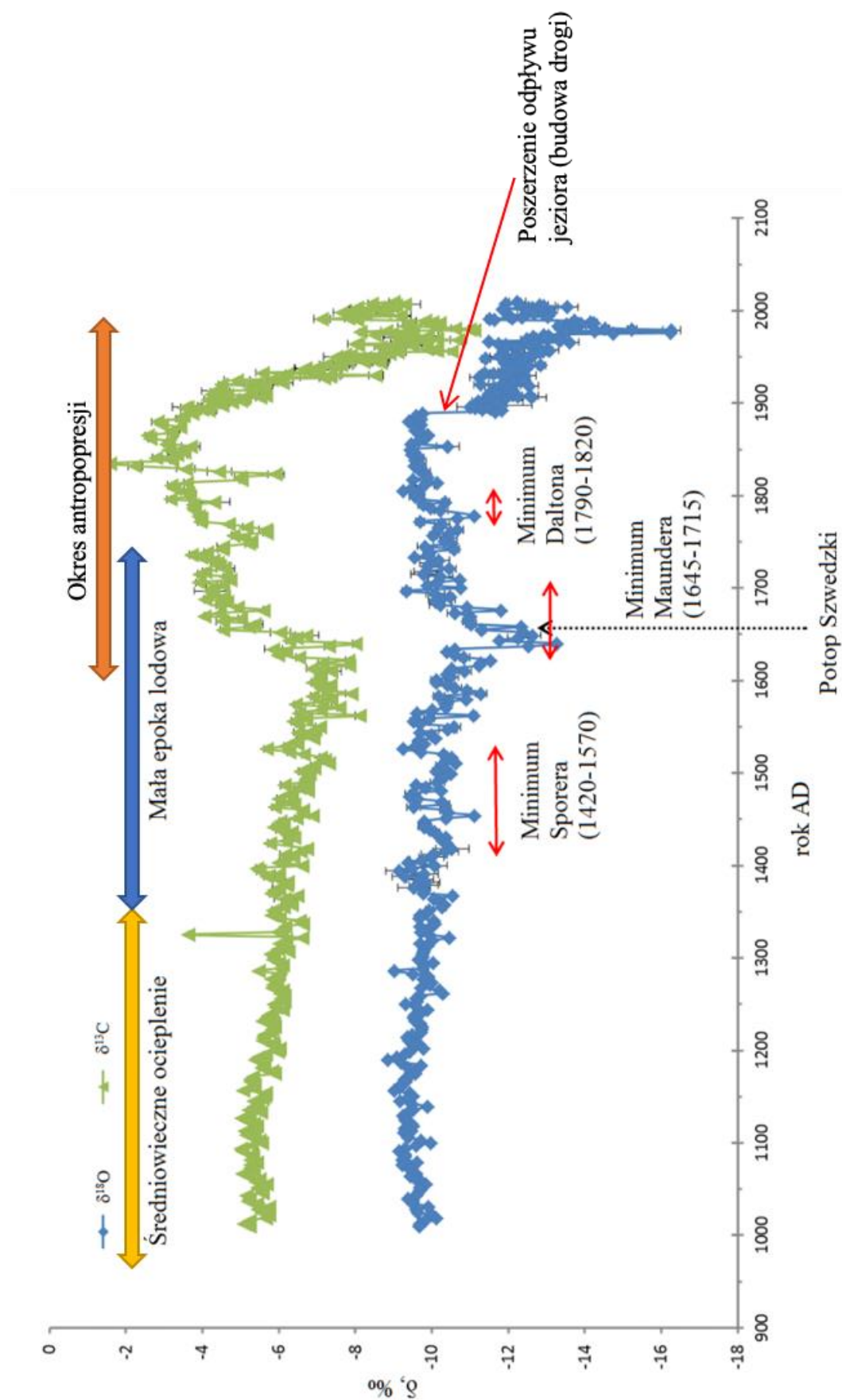
5.6 Zmiany składu izotopowego węglanów w latach 1010-2010

Zmiany składu izotopowego węgla oraz tlenu w osadzie zdeponowanym w jeziorze Żabińskim w latach 1010-2010 przedstawione zostały na Rys. 5.15. Za wyjątkiem okresu kalibracyjnego, dla którego pomiary zostały wykonane z roczną rozdzielczością, każdy punkt pomiarowy reprezentuje wartość składu izotopowego osadu zdeponowanego w jeziorze w ciągu 3 lat (np. $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w 1852 roku reprezentuje uśredniony sygnał izotopowy z osadu zdeponowanego w jeziorze w latach 1851-1853). W okresie omawianego tysiąclecia wartość $\delta^{13}\text{C}$ zmieniała się w zakresie od -11,13 ‰ (1980 rok) do -1,59 ‰ (1835 rok), natomiast $\delta^{18}\text{O}$ zmieniła się w zakresie od -16,28 ‰ (1980) do -8,85 ‰ (1190). W pierwszej kolejności uwidacznia się podobna zmienność $\delta^{13}\text{C}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$ w czasie. Korelacja pomiędzy $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ jest statystycznie istotna i wynosi 0,67 ($n=382$).

Zmienność składu izotopowego tlenu odzwierciedla historycznie odnotowane zmiany klimatu, jak średniowieczne optimum klimatyczne oraz mała epoka lodowa wraz z charakterystycznymi minimami (Sporera, Maundera i Daltona; Rys. 5.15). Wpływ działalności człowieka na środowisko jeziora Żabińskiego zaczyna być istotny od 1610 roku (Hernandez-Almeida i in. 2017).

Kolejne minima wartości $\delta^{18}\text{O}$, odpowiadające minimom klimatycznym, pojawiają się w latach, dla których ekstrema klimatyczne widnieją w zapisach historycznych. Świadczy on o tym, że skala czasu jest prawidłowa oraz że odpowiedź ekosystemu jeziora Żabińskiego była niemalże natychmiastowa (widoczne jest nawet ekstremalne ochłodzenie odnotowane w czasie Potopu Szwedzkiego w 1655 roku). Po roku 1894 widoczny jest wyraźny spadek wartości $\delta^{13}\text{C}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$, który spowodowany jest przekopaniem terenu wokół jeziora w celu budowy drogi. W efekcie doszło do zmiany w hydrologii jeziora, która skutkowała pojawianiem się dopływu wody lżejszej izotopowo bądź ograniczeniem dopływu wody izotopowo cięższej od wody w jeziorze Żabińskim.

W okresie średniowiecznego ocieplenia klimatu sygnał izotopowy jest stabilny (amplituda zmian wynosi 1,69 ‰). Jest to prawidłowość związana z małą zmiennością temperatury. W okresie oziębienia klimatu zmienność $\delta^{18}\text{O}$ jest większa (amplituda zmian=4,03 ‰), co odzwierciedla fakt, że zmiany klimatu związane z ochłodzeniem przebiegają szybciej oraz są bardziej dynamiczne od zmian związanych z ociepleniem.

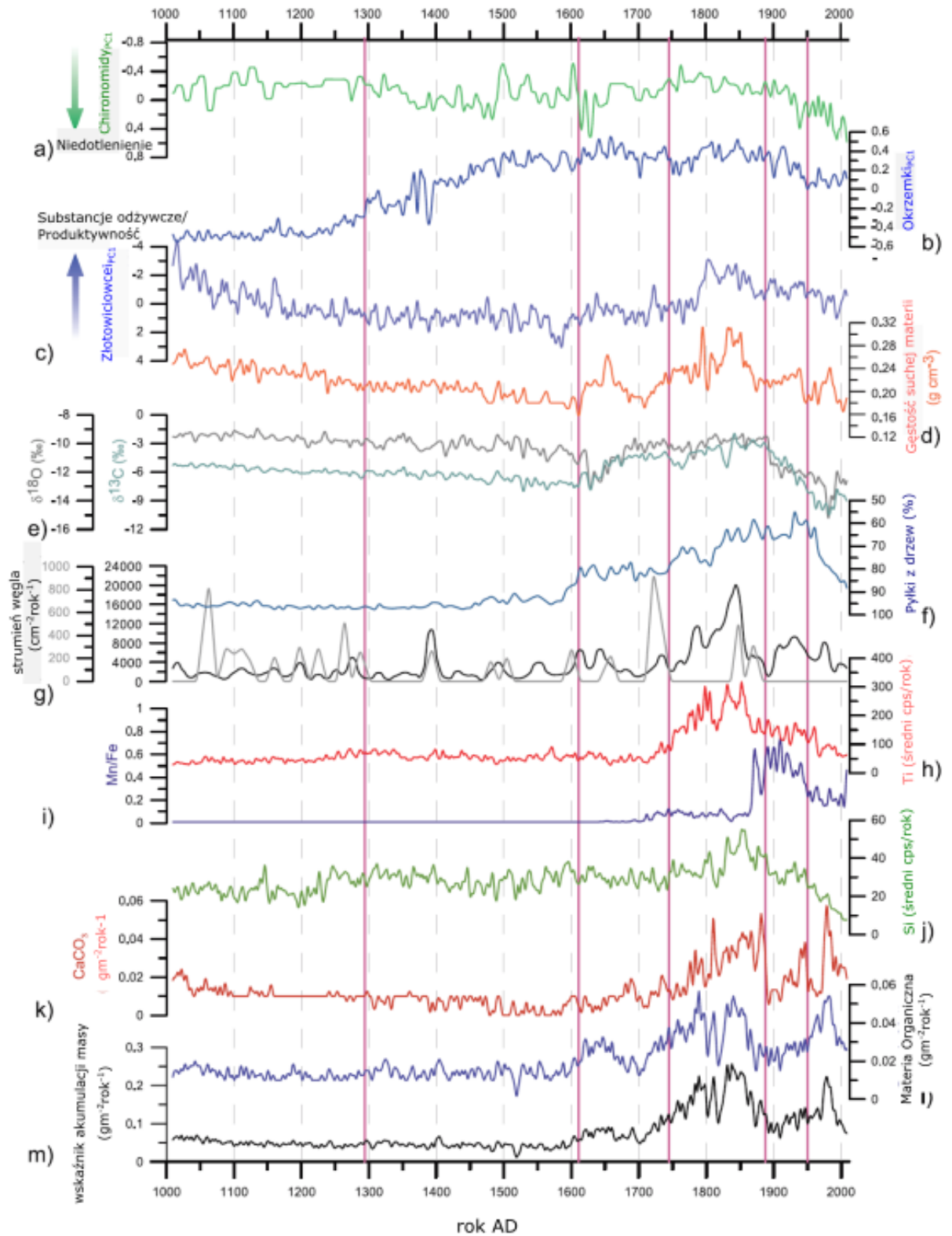


Rys. 5.15. Zmiany składu izotopowego węgla oraz tlenu w osadzie zdeponowanym w jeziorze Żabińskim w latach 1010-2010.

Wyniki pomiarów $\delta^{13}\text{C}$ w zestawieniu z wynikami innych pomiarów wykonanych w ramach projektu Climpol (Hernandez-Almeida i in. 2017), w szczególności ze zmianą zawartości materii organicznej, ilości CaCO_3 oraz zawartości krzemu dostarczyły informacji o zmianach w produktywności jeziora natomiast zmienność $\delta^{18}\text{O}$ dostarczyła informacji o zmianach w hydrologii jeziora (Rys. 5.16 e).

Od 1010 do 1610 roku wartość $\delta^{13}\text{C}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$ była stabilna, co świadczy o braku zmian w produktywności i hydrologii jeziora. Od 1611 do 1744 roku zaobserwowałam wzrost wartości $\delta^{13}\text{C}$ o ok. 3 ‰, który pokrywa się ze zwiększoną ilością materii organicznej (OM) (Rys. 5.16 l). Wzrost ten związany jest ze wzrostem produktywności jeziora Żabińskiego w tym okresie.

Od 1745 do 1886 roku w jeziorze wystąpił zakwit alg, który spowodował wzrost produktywności jeziora, co skutkowało wzrostem wartości $\delta^{13}\text{C}$ oraz zawartości krzemu (Rys. 5.16 j). Spadek wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w latach 1887-1948 oraz ilości materii organicznej związany był ze spadkiem produktywności jeziora, a przekopanie terenu wokół jeziora w roku 1894 skutkowało obniżeniem wartości $\delta^{18}\text{O}$.



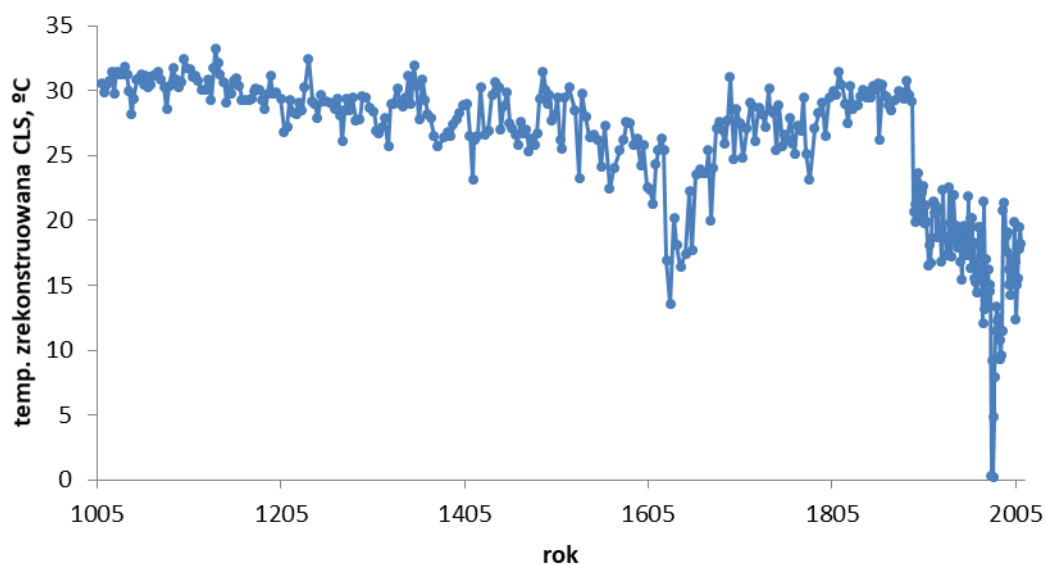
Rys.5.16. Wyniki pomiarów różnych wskaźników zmian klimatu (w latach 1009-2010) wykonanych w ramach projektu Climpol. Rysunek zaczerpnięty z Hernandez-Almeida i in. (2017). Na poszczególnych panelach przedstawione są: (a) – chironomidy (ochotkowate), (b) – okrzemki, (c) – złotowiciowce, (d) – gęstość suchej masy, (e) – $\delta^{18}\text{O}$ oraz $\delta^{13}\text{C}$, (f) – pyłki z drzew, (g) – strumień węgla, (h) – zliczenia Ti_{XRF} , (i) – Mn/Fe , (j) – zliczenia Si_{XRF} , (k) – strumień CaCO_3 , (l) – strumień materii organicznej, (m) – wskaźnik akumulacji masy.

5.7 Próby ilościowej rekonstrukcji zmian temperatury w latach 1010-2010

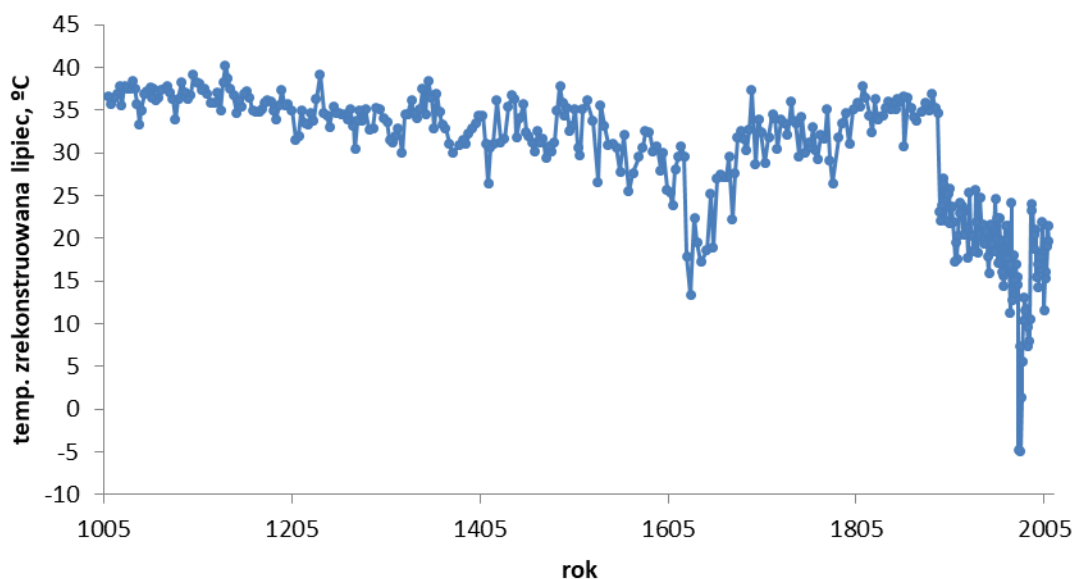
Przeprowadzone analizy wpływu czynników meteorologicznych na skład izotopowy osadu zdeponowanego w jeziorze Żabińskim pozwoliły wyróżnić średnią wartość temperatury miesięcy letnich (czerwca, lipca oraz sierpnia) jako czynnika klimatycznego wpływającego na wartość $\delta^{18}\text{O}$ węglanu strącanego w jeziorze.

Na podstawie wyznaczonych funkcji transferu (Rów. 5.1 i 5.2) wyznaczyłam wartości średniej temperatury CLS (Rys. 5.17) oraz lipca (Rys. 5.18) panujących w okolicy jeziora Żabińskiego w latach 1010-2010.

Minimalna wartość temperatury wynosi 0,26 °C (1980 rok) dla CLS oraz -4,92 °C (1980 rok) dla lipca. Maksymalna zrekonstruowana temperatura CLS wynosiła 33,26 °C, natomiast lipca 40,26 °C i wystąpiły one w 1134 roku. Zrekonstruowane temperatury zarówno CLS oraz lipca odwzorowują charakterystyczne okresy zmian temperatur (średniowieczne optimum klimatyczne, małą epokę lodową) oraz zdarzenie związane z przekopaniem terenu w okolicy jeziora Żabińskiego.



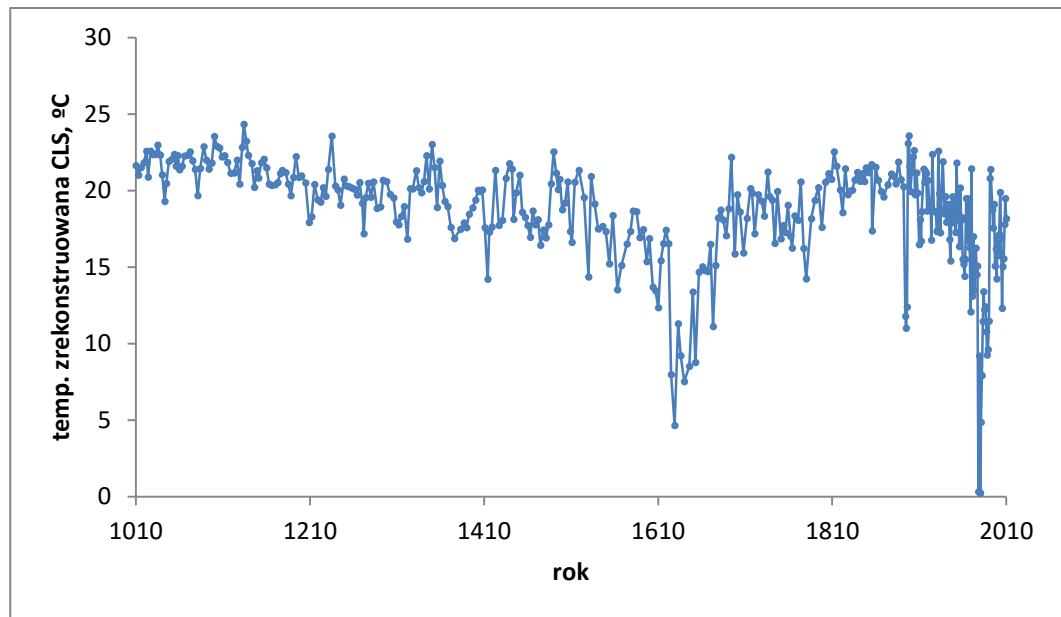
Rys. 5.17. Zrekonstruowane wartości średniej temperatury CLS dla okresu 1010-2010.



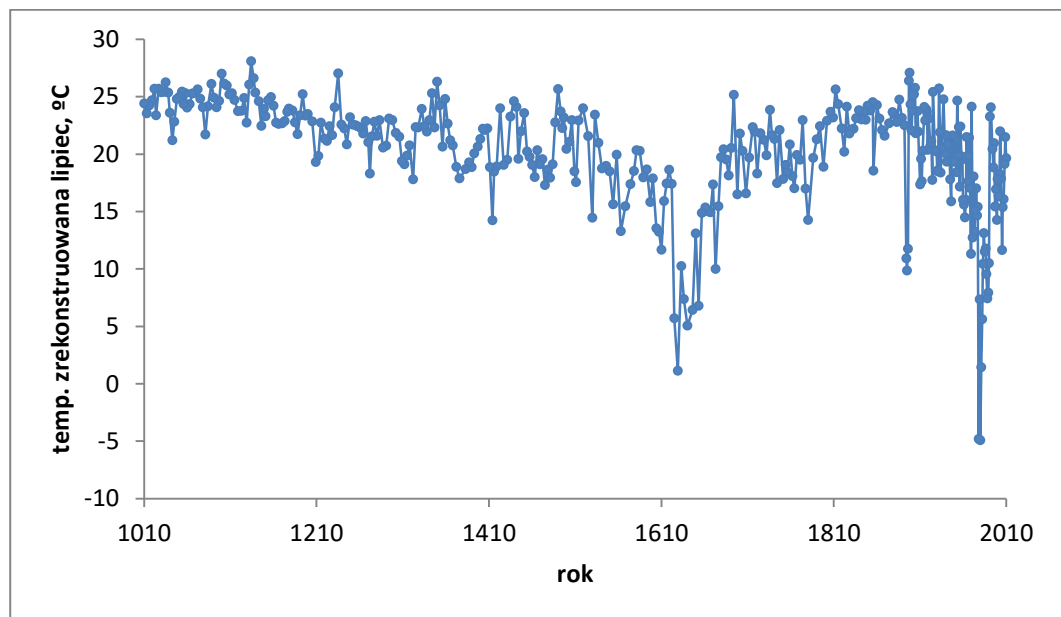
Rys. 5.18. Zrekonstruowane wartości średniej temperatury lipca dla okresu 1010-2010.

Uzyskane w wyniku rekonstrukcji średnie wartości CLS oraz lipca, na podstawie informacji o temperaturze pochodzących z zapisów historycznych, wydają się być zdecydowanie zawyżone. Przyczyną takiego stanu rzeczy jest najprawdopodobniej obniżenie wartości $\delta^{18}\text{O}$ w okresie kalibracyjnym (1894-2008), dla którego wyznaczona została funkcja transferu, w stosunku do okresu sprzed 1894 roku o 2 ‰. Spadek wartości $\delta^{18}\text{O}$ w okresie kalibracyjnym związany jest ze zmianami w hydrologii jeziora na skutek przekopania terenu w okolicy jeziora. Na podstawie tej informacji zmniejszyłam wartości $\delta^{18}\text{O}$ dla osadu zdeponowanego w jeziorze przed 1894 rokiem o 2 ‰ i skorygowane wartości wstawiłam do wyznaczonych funkcji transferu. Wyniki tych rekonstrukcji przedstawiają Rys. 5.19 dla CLS oraz Rys. 5.20 dla lipca.

Wartości zrekonstruowanych temperatur dla CLS zmieniają się w zakresie od 0,26 °C (1980 rok) do 24,34 °C (1134 rok), natomiast dla lipca zmieniają się od -4,92 °C (1980 rok) do 28,10 °C (1134 rok). Podobnie jak w poprzednich rekonstrukcjach odzwierciedlone zostały charakterystyczne okresy ocieplenia oraz ochłodzenia klimatu wraz z charakterystycznymi minimami.



Rys. 5.19. Zrekonstruowane wartości średniej temperatury CLS dla okresu 1010-2010 po korekcie wartości $\delta^{18}\text{O}$.



Rys. 5.20. Zrekonstruowane wartości średniej temperatury lipca dla okresu 1010-2010 po korekcie wartości $\delta^{18}\text{O}$.

6. Podsumowanie

Celem pracy było zbadanie ekosystemu jeziora Żabińskiego z wykorzystaniem lekkich izotopów wodoru, tlenu i węgla. Badania wykonane zostały w ramach projektu Climpol. Uzyskane wyniki są unikalne pod względem wysokiej rozdzielczości czasowej oraz zastosowania wielowskaźnikowych rekonstrukcji zmian środowiska. Są jedynymi takimi danymi dla obszaru Polski dla ostatniego tysiąclecia.

Pomiary składu izotopowego próbek wykonane zostały przy użyciu izotopowego spektrometru masowego IsoPrime wyposażonego w automatyczny podajnik próbek IsoPrime Multiflow System.

Badania obejmowały trzy przedziały czasowe:

- I. monitoring współczesnego środowiska jeziornego w latach 2012-2014,
- II. okres lat 1894-2008 jako przedział czasu do kalibracji wyników izotopowych dla celów rekonstrukcji zmian klimatu w przeszłości,
- III. okres 1000 lat (1010-2008).

W rezultacie mojej pracy opracowana została nowa, dla Laboratorium Spektrometrii Masowej Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej, metodyka pomiarów składu izotopów stabilnych wodoru, tlenu oraz węgla w próbkach wody i osadów z wykorzystaniem podajnika próbek IsoPrime Multiflow System. W efekcie mojej pracy:

1. opracowałam metodę otrzymywania 103% kwasu ortofosforowego potrzebnego do rozkładu węglanów,
2. określiłam minimalną masę próbki osadu oraz materiału referencyjnego niezbędną do uzyskania odpowiednio wyraźnego sygnału izotopowego (natężenie prądu jonowego),
3. ze względu na bardzo dużą liczbę próbek konieczne okazało się przygotowanie wewnętrznych materiałów referencyjnych; określiłam wartości $\delta^{18}\text{O}$ oraz $\delta^{13}\text{C}$, w międzynarodowej skali VPDB, osadu węglanowego z jeziora Wigry (WZS) oraz składu izotopowego $\delta^2\text{H}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB) niegazowanej wody mineralnej (MIN),
4. wyznaczyłam wartości $\delta^{18}\text{O}$ w 270 próbkach wody, 113 wartości $\delta^2\text{H}$ w wodzie oraz 409 wartości składu izotopowego tlenu i węgla w węglanie,

5. przeprowadziłam analizę oraz dyskusję otrzymanych niepewności pomiarowych.

Badania współcześnie tworzącego się osadu węglanowego deponowanego w jeziorze Żabińskim wykazały, że jego skład izotopowy zależy od składu izotopowego opadu atmosferycznego. Uwarunkowany jest również cyrkulacją wody jeziornej i odzwierciedla zmiany temperatury oraz ilości opadu atmosferycznego miesięcy letnich. To właśnie wtedy węgiel w jeziorze strącany jest w warunkach zbliżonych do równowagowych.

Wartość nachylenia Lokalnej Linii Parowania (LEL) okazała się być zgodna z przewidywaniami i charakterystyczna dla jezior przepływowych naszej strefy klimatycznej.

Skład izotopowy tlenu w osadzie zdeponowanym w jeziorze Żabińskim w latach 1010-2010 odzwierciedla globalne zmiany klimatu, jak średniowieczne ocieplenie czy mała epoka lodowa, wraz z ich charakterystycznymi minimami. Tym samym badania izotopowe potwierdziły chronologię osadu opracowaną na Uniwersytecie Gdańskim. Zmienność $\delta^{18}\text{O}$ oraz $\delta^{13}\text{C}$ w zestawieniu z innymi badaniami wykonanymi w ramach projektu Climpol (Hernandez-Almeida i in. 2017), jak zmiana zawartości materii organicznej oraz ilości CaCO_3 , dostarczyły informacji o zmianach w hydrologii oraz bioproduktywności jeziora Żabińskiego w analizowanym okresie.

Przed 1600 rokiem ekosystem jeziora charakteryzował się wysoką stabilnością i odpornością na czynniki zaburzające. W tym okresie były to przede wszystkim czynniki naturalne, natomiast wpływ antropogeniczny był nieznaczny. Po roku 1600 ekosystem zaczął się dynamicznie zmieniać na skutek wzmożonej działalności człowieka. Najsilniej zapisała się ona w osadzie zdeponowanym w latach 1745-1886. Widoczne jest to wyraźnie również w znaczących zmianach $\delta^{13}\text{C}$. Stosunkowo stabilne wartości $\delta^{18}\text{O}$ pozwalają przypuszczać, że w tym czasie naturalna zmienność klimatu wywarła słabszy wpływ na ekosystem jeziora Żabińskiego.

Pomimo statystycznie istotnych korelacji pomiędzy średnią temperaturą miesięcy letnich a wartością $\delta^{18}\text{O}$ we współczesnym osadzie, dla okresu kalibracyjnego korelacje te nie wystąpiły. Przyczyną braku korelacji może być:

- detrytyczny węgiel wapnia, który dostał się do jeziora na skutek erozji materiału ze zlewni,

- zmiana hydrologii jeziora na skutek działalności człowieka; stwierdziłam, że różnica w wartości $\delta^{18}\text{O}$ przed i po przekopaniu terenu wynosi ok. 2 ‰; jednocześnie z funkcji transferu wynika, że zmiana wartości $\delta^{18}\text{O}$ o 1 ‰ przekłada się na różnicę w wartości temperatury rekonstruowanej CLS o ok. 4 °C dla rekonstrukcji CLS i ok. 6 °C dla lipca.

Pomimo powyższych problemów i stosunkowo niskiego współczynnika korelacji wyznaczyłam funkcję transferu pomiędzy $\delta^{18}\text{O}$ węglan a średnią wartością temperatury powietrza czerwca, lipca i sierpnia oraz samego lipca. Służyć to ma oszacowaniu dokładności takiej rekonstrukcji, rozumianej nie jako ilość prawidłowo dopasowanych temperatur, ale jako wartość średnia różnicy pomiędzy wartością temperatury rzeczywistej i zrekonstruowanej dla całego okresu kalibracyjnego. Okazało się, że różnica ta wynosi 3 °C dla średnich temperatur CLS oraz 4 °C dla średnich temperatur lipca. Są to wartości wysokie w porównaniu z innymi metodami rekonstrukcji temperatur.

Rekonstrukcja temperatury sierpnia na podstawie składu gatunkowego ochotkowatych (*Chironomidae*) zdeponowanych w osadzie jeziora Żabińskiego opisana została w pracach Larocque-Tobler i in. (2015, 2016). Średnia kwadratowa różnic pomiędzy temperaturą zrekonstruowaną a rzeczywistą (RMSEP) dla okresu 1896-2011 wynosiła 1,3 °C. Średnia zrekonstruowana temperatura sierpnia w latach 1961-1990 osiągnęła wartość 16,5 °C, a w latach 1981-2010 było to 17,7 °C, podczas gdy z danych meteorologicznych średnia ta wynosiła odpowiednio 16,3 °C i 17,3 °C.

W pracy Hernandez-Almeida i in. (2015 a) opisana została próba rekonstrukcji temperatury miesięcy zimowych ostatniego tysiąclecia na podstawie liczebności cyst złotowiciowców. Autorom udało się odnaleźć statystycznie istotną korelację jedynie pomiędzy ilością cyst a liczbą dni, których temperatura wynosiła poniżej 4 °C (DB4, ang. *Day Below 4 °C*). Jest to zmienna klimatyczna związana z długością zimy. Rekonstrukcja parametru DB4 wykazała wyraźną zmienność dziesięcioletnią i wielodekadową, w której widoczne są okresy średniowiecznego ocieplenia oraz mała epoka lodowa. Porównanie parametru DB4 z aktywnością słoneczną i wulkaniczną wykazały, że w XX wieku, oprócz czynników naturalnych, surowość zimy zależała od czynników antropogenicznych.

Wyniki badań uzyskane metodą spektrometrii mas lekkich izotopów stabilnych przedstawione w niniejszej pracy przyczyniły się do rekonstrukcji zmian ekosystemu jeziora Żabińskiego. Wraz z innymi badaniami wykonanymi w ramach projektu Climpol wykazały one, że

najbardziej wiarygodne rekonstrukcje zmian klimatu opierają się na wielowskaźnikowych analizach, przeprowadzonych przez specjalistów z wielu dyscyplin naukowych.

7. Bibliografia

- Alexandersson H, Moberg. A Homogenization of Swedish Temperature Data. Part I: Homogeneity Test for Linear Trends. *Int J Climatol*. 1997;17:25-34.
- Alexandersson H. A homogeneity test applied to precipitation data. *Int J Climatol*. 1986;6:661-675.
- Apolinarska K, Hammarlund D. Multi-component stable isotope records from Lake Weichselian and early Holocene lake sediments at Imiołki, Poland: palaeoclimatic and methodological implications. *Journal of Quaternary Science*. 2009;24(8):948-959.
- Araguas Araguas L, Danesi P, Froehlich K, Róžański K. Global monitoring of the isotopic composition of precipitation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*. 1996;205(2):189-200.
- Bajkiewicz-Grabowska E. Obieg materii w systemach rzeczno-jeziornych [Matter circulation in fluvial-lacustrine systems], Uniwersytet Warszawski, Wydział Geografii i Studiów Regionalnych. 2002.
- Bastviken D, Cole JJ, Pace ML, Van de Bogerd MC. Fates of methane from different lake habitats: Connecting whole-lake budgets and CH₄ emissions. *Journal of Geophysical Research*. 2008;113.
- Bastviken D. Methane. In Gene E Likens. *Encyclopedia of Inland Waters*. 2009;783-805.
- Beguieria S, Vincente-Serrano SM, Reig F, Latorre B. Standardized precipitation evapotranspiration index (SPEI) revisited: parameter fitting, evapotranspiration models, tools, datasets and drought monitoring. *Int J Climatol*, 2013;34(10):3001-3023.
- Bonk A, Kinder M, Enters D, Grosjean M, Meyer-Jacob C, Tylmann W. Sedimentological and geochemical responses of Lake Żabińskie (north-eastern Poland) to erosion changes during the last millennium. *J Paleolimnol*. 2016;56(2):239-252.
- Bonk A, Tylmann W, Amann B, Enters D, Grosjean M. Modern limnology and varve-formation processes in Lake Żabińskie, northeastern Poland: comprehensive process studies as a key to understand the sediment record. *J Limnol*. 2015;74 (2):358-370.

- Bowen GJ, Revenaugh J. Interpolating the isotopic composition of modern meteoric precipitation. *Water Resour Res.* 2003;39(10):1299.
- Bowen GJ. The Online Isotopes in Precipitation Calculator, version 2.2. Available from: <http://www.waterisotopes.org/>. 2015.
- Braig E, Welzl G, Stichler W, Raeder U, Melzer A. Entrainment, annual circulation and groundwater inflow in a chain of lakes as inferred by stable ^{18}O isotopic signatures in water column. *J Limnol.* 2010;69(2):2278-286.
- Cerling TE, Quade J. Stable carbon and oxygen isotopes in soil carbonates. *Geophys Monogr.* 1993;78:217-231.
- Ciais P, Sabine C, Bala G, Bopp L, Brovkin V, Canadell J, Chhabra A, DeFries R, Galloway R, Heimann M, Jones C, Le Quéré C, Myneni RB, Pia S, P. Thornton, 2013: Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker TF, Qin D, Plattner GK, Tignor M, Allen SK, Boschung J, Nauels A, Xia Y, Bex V, Midgley PM (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Coplen TB. Calibration of the calcite - water oxygen isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007;71:3948-3957.
- Coplen TB, Brand WA, Gehre M, Gröning M, Meijer HAJ, Toman B, Verkouteren RM, New guidelines for ^{13}C measurements. *Anal. Chem.* 2006;78(7):2439-2441.
- Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus.* 1964;16:436-468.
- Dreybrodt W, Deininger M. The impact of evaporation to the isotope composition of DIC in calcite precipitation water films in equilibrium and kinetic fractionation models. *Geochim Cosmochim Acta.* 2014;125:433-439.
- Ferrio JP, Resco V, Williams DG, Serrano L, Voltas J. Stable isotopes in arid and semi-arid forest systems. *Invest Agrar.* 2005;14(3):371-382. ‰
- Friedman I, O'Neil JR. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 440-KK, Data of Geochemistry. 1977;6:1-12.

- Fritz P, Fontes JCh. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Elsevier Scientific Publishing Company. The Terrestrial Environment. 1980,1(A).
- Froehlich K, Gibson JJ & Aggarwal PK. Deuterium excess in precipitation and its climatological significance (IAEA-CSP--13/P). International Atomic Energy Agency (IAEA). 2002;54-66.
- Gałka M, Apolinarska K. Climate change, vegetation development, and lake level fluctuations in Lake Purwin (NE Poland) during the last 8600 cal BP based on a high-resolution plant macrofossil record and stable isotope data ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$). Quaternary International. 2014;328-329:213-225.
- Gat JR. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. Annual Review of Earth and Planetary Science. 1996;24:225-262.
- Gat JR, Browser CJ, Kendall C. The contribution of evaporation from the Great Lakes to the continental atmosphere: estimate based on stable isotope data. Geophysical Research Letters. 1994;21(7):557-560.
- Gibson JJ, Birks SJ, Yi Y. Stable isotope mass balance of lakes: a contemporary perspective. QuatSci Rev. 2016;131:316-328.
- Gibson JJ, Edwards TWD, Bursey GG, Prowse TD. Estimating evaporation using stable isotopes: quantitative results and sensitive analysis for two catchments in northern Canada. Nord Hydrol. 1993;24:79-94.
- Gröning M, Van Duren M, Andreescu L. Metrological characteristics of the conventional measurement scales for hydrogen and oxygen stable isotope amount ratios: the δ -scales. In: Combining and Reporting Analytical Results, Eds. A. Fajgelj, M. Belli, U. Sansone. Proceedings of an International Workshop on "Combining and reporting analytical results: The role of traceability and uncertainty for comparing analytical results", Rome, 6-8 March 2006. Royal Society of Chemistry. 2007:62-72.
- Hajdas I, Bonani G, Zolitchka B. Radiocarbon dating of varve chronologies. Soppensee and Holzmaar lakes after ten years. Radiocarbon. 2000;42:349-353.
- Hałas S. Wybrane metody oznaczania składu izotopowego minerałów i ich znaczenie w badaniach skał osadowych. Przegląd Geologiczny. 1997;8(45):777-780.

Hernandez-Almeida I, Grosjean M, Gomez Navarro J, Larocque-Tobler I, Bonk A, Enters D, Ustrzycka A, Piotrowska N, Przybylak R, Wacnik A, Witak M, Tylmann W. Resilience, rapid transitions and regime shifts: Fingerprinting the responses of Lake Żabińskie (NE) Poland to climate variability and human disturbance since AD 1000. *The Holocene* 2017;27(2):258-270.

Hernandez-Almeida I, Grosjean M, Przybylak R, Tylmann W. A Chrysophyte – based quantitative reconstruction of winter severity from varved lake sediments in NE Poland during the past millennium and its relationship to natural climate variability. *QuatSci Rev.* 2015a;122:74-88.

Hernandez-Almeida I, Grosjean M, Tylmann W, Bonk A. Chrysophyte cyst-inferred variability of warm season lake water chemistry and climate in northern Poland: training set and downcore reconstruction. *J Paleolimnol.* 2015b;53(1):123-138.

Horton TW, Defliese W, Tripathi AK, Oze Ch. Evaporation induced ^{18}O and ^{13}C enrichment in lake systems: A global perspective on hydrologic balance effects. *QuatSci Rev.* 2016;131:365-379.

http://klimat.czn.uj.edu.pl/enid/2_Cyrkulacja_atmosfery_2/-_NAO_2ra.html z dnia 01.05.2017.

https://pl.wikipedia.org/wiki/Oscylacja_Północnoatlantycka z dnia 01.05.2017.

IAEA 2018: IAEA/GNIP precipitation sampling guide, http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/other/gnip_manual_v2.02_en_hq.pdf z dnia 29.06.2018.

IAEA.org [Internet]. Monaco: International Atomic Energy Agency; [cited 2016 July 26]. Available from: <https://www.iaea.org/>.

Instrukcja obsługi IsoPrime100, wersja 1.02.

Johnsen SJ, Dansgaard W, White JWC. The origin of Arctic precipitation under present and glacial conditions. *Tellus.* 1989;452-468.

Jones MD, Cuthbert MO, Leng MJ, McGowan S, Mariethoz G, Arrowsmith C, Sloane HJ, Humphrey KK, Cross I. Comparison of observed and modelled lake $\delta^{18}\text{O}$ variability. *QuatSci Rev.* 2016;131:329-340.

- Kele S, Breitenbach SFM, Capezzuoli E, Meckler N, Ziegler M, Millan IM, Kluge T, Deak J, Hanselmann K, John CM, Yan H, Liu Z, Bernasconi SM. Temperature dependence of oxygen – and clumped isotope fractionation in carbonates: A study of travertines and tufas in the 6–95 °C temperature range. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2015;168:172–192.
- Kim ST, O’Neil JR. Equilibrium and non-equilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997;61:3461–3475.
- Kinder, Małgorzata, Wojciech Tylmann, Dirk Enters, Natalia Piotrowska, Grzegorz Poreba, and Bernd Zolitschka. “Construction and Validation of Calendar-Year Time Scale for Annually Laminated Sediments - an Example from Lake Szurpiły (NE Poland).” *GFF* 135, no. 3–4 (2013): 248–57. <https://doi.org/10.1080/11035897.2013.785015>.
- Lamoureux S. Varve chronology techniques. W: W.M. Last, J.P. Smol (eds.) *Tracking environmental change using lake sediments: Physical and geochemical techniques*. Kluwer Academic Publishers 2001;247–260.
- Lang A, Zolitschka B. Optical dating of annually laminated lake sediments. A test case from Holzmaar/Germany. *Quaternary Science Reviews*. 2001;20:737–742.
- Larocque-Tobler I, Filipiak J, Tylmann W, Bonk A, Grosjean M. Corrigendum to “Comparison between chironomid-inferred mean-August temperature from varved Lake Żabińskie (Poland) and instrumental data since 1896 AD.” *QuatSci Rev*. 2016;140:35–50.
- Larocque-Tobler I, Filipiak J, Tylmann W, Grosjean M. Comparison between chironomid–inferred mean-August temperature from varved Lake Żabińskie (Poland) and instrumental data since 1896 AD. *QuatSci Rev*. 2015;111:35–50.
- Leng MJ, Marshall JD. Paleoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. *Quaternary Science Reviews*. 2004;23:811–831.
- Lorenc, H (ed.). *Atlas klimatu Polski*. Instytut Meteorologii Gospodarki Wodnej, Warszawa. 2005:1–110.
- Luterbacher J, Dietrich D, Xoplaki E, Grosjean M, Wanner H. European seasonal and annual temperature variability, trends, and extremes since 1500. *Science*. 2004;303:1499–1503.
- Luterbacher J, Xoplaki E, Küttel M, Zorita E. Climate change in Poland in the past centuries and its relationship to European climate: Evidence from reconstructions and coupled climate

- models. In: Przybylak R, Majorowicz J, Brázdil R e al. (eds) *The Polish Climate in the European Context: An Historical Overview* Berlin: Springer. 2010;3–39.
- Mackay AW, Swann GEA, Brewer TS, Leng MJ, Morley DW, Piotrowska N, Rioual P, White D. A reassessment of late glacial – Holocene diatom oxygen isotope record from Lake Baikal using a geochemical mass-balance approach. *Journal of Quaternary Science*. 2011;26(6):627-634.
- McKenzie JA. Carbon isotopes and productivity in the lacustrine and marine environment. In *Chemical Process In Lakes*, Wiley. 1985;99-117.
- Metcalf, Eddy. *Wastewater engineering: treatment and resource recovery*. 2013.
- Meyers PA, Teranes JL. Sediment organic matter. In last WM and Smol JP, eds., *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Physical and Geochemical Method*. Kluwer Academic Publisher Dordrech. 2001;5:239-269.
- Mickler PJ, Stern LA, Banner JL. Large kinetic isotope effects in modern speleothems. *GeolSocAmer Bull*. 2006;118:65-81.
- Mook WG. *Environmental Isotopes in Hydrological Cycle - Principles and Applications*. Vol. 1. IAEA and United Nations Educational, Scientific and Cultural Organisation. 2000;1:185.
- Muller CL, Baker A, Fairchild I, Kidd C, Boomer I. Intra-event trends in stable isotopes: Exploring mid-latitude precipitation using a vertically-pointing micro rain radar. *J Hydrometeor*. 2015; 16:194–213
- Prokopenko AA, Bonvento VJ. Carbonate stable isotope signal in the 1-Ma sedimentary record of the HDP-04 drill core from Lake Hovsgol, NW Mongolia. *Quaternary International*. 2009;205:53-64.
- Quay PD, Emerson SR, Devol AH. The carbon cycle for Lake Washington – A stable isotope study. *Limnology and Oceanography*. 1986;31(3):596-611.
- Rodwell MJ, Rowell DP, Folland CK. Oceanic forcing of the wintertime North Atlantic oscillation and European climate. *Nature*. 1999;398:320-323.
- Róžański K, Araguas-Araguas L, Gonfiantini R. Isotopic patterns in modern global precipitation. *Geophysical Monograph*. 1993:1-36.

- Róžański K, Klisch MA, Wachniew P, Gorczyca Z, Goslar T, Edwards TWD, Shemesh A. Oxygen - isotope geothermometers in lacustrine sediments: new insights through combined $\delta^{18}\text{O}$ analyses of aquatic cellulose, authigenic calcite and biogenic silica. *GeochimCosmochimActa*. 2010;74:2957-2969.
- Sinha R, Navada SV, Chatterjee A, Kumar S, Mitra A, Nair AR. Hydrogen and oxygen isotopic analysis of Antarctic lake waters. *Current Science*. 2000;8:992-995.
- Stichler W. Interlaboratory comparison of new materials for carbon and oxygen ratio measurements. Proceedings of a consultants' meeting held in Vienna 1 - 3. Dec. 1993. IAEA-TECDOC-825, IAEA, Vienna, Austria. 1995:67-74.
- Szczepanek M. Naturalne i antropogeniczne zmiany składu izotopowego węgla, tlenu i wodoru w rocznych przyrostach drzew. Rozprawa doktorska. 2007.
- Talbot MR. A review of palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates. *Chem Geol*. 1990;80:261-279.
- Turner JV, Fritz P, Karrow PF, Warner BG. Isotopic and geochemical composition of marl lake waters and implications for radiocarbon dating of marl lake sediments. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 1983;20(4):599-615.
- Tylmann W, Bonk A, Goslar T, Wulf S, Grosjean M. Calibrating ^{210}Pb dating results with varve chronology and independent chronostratigraphic markers: Problems and implications. *Quat Geochronol*. 2016;32:1-10.
- Tylmann W, Szpakowska K, Ohlendorf C, Woszczyk M, Zolitschka B. Conditions for deposition of annually laminated sediments in small meromictic lakes: a case study of Lake Suminko (northern Poland). *J Paleolimnol*. 2012;47:55-70.
- Tylmann W. Jeziorne osady rocznie laminowane w północnej Polsce: aktualny stan rozpoznania, postępy metodyczne i perspektywy badawcze. *Studia Limnologica et Telmatologica*. 2011;23-41.
- Ustrzycka, Alicja, Natalia Piotrowska, Alicja Bonk, Janusz Filipiak, and Wojciech Tylmann. "Isotopic Fingerprints of the Lake Żabińskie (NE Poland) Hydrological System on Contemporary Carbonates Precipitated in the Lake." *Isotopes in Environmental and Health Studies*, July 17, 2017, 1–19. <https://doi.org/10.1080/10256016.2017.1349118>.

- Vincente-Serrano SM, Begueria S, Lopez-Moreno JJ. A Multiscalar Drought Index Sensitive to Global Warming: The Standardized Precipitation Evapotranspiration Index. *J. Climate*, 2010;23:1696-1718.
- Wacnik A. From foraging to farming in the Great Mazurian Lake District: Palynological studies on Lake Miłkowskie sediments, northeast Poland. *Vegetation History and Archaeobotany*. 2009;18:187-203.
- Werner RA, Brand WA. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2001;15:501-519.
- Wibig J. Warunki wilgotnościowe w Polsce w świetle wskaźnika standaryzowanego klimatycznego bilansu wodnego. *ITP Woda-Środowisko- Obszary Wiejskie*. 2012 (IV-VI);12: 329-340.
- Xiao W, Wen X, Wang W, Xiao Q. Spatial distribution and temporal variability of stable water isotopes in a large and shallow lake. *Isotopes in Environmental and Health Studies*. 2016; 52:443-454.
- Żuk W. Spektrometria mas i elektromagnetyczna separacja izotopów. Państwowe Wydawnictwo Naukowe. 1980.